

Auftreten von
Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten
in den f-Elektronen-Systemen
 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$, $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$
und
 UCu_9Sn_4

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Uwe Killer

Augsburg 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Scherer
Universität Augsburg

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Loidl
Universität Augsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	5
2.1	Probenpräparation	5
2.1.1	Polykristalle	5
2.1.2	Einkristallzucht	6
2.2	Messmethoden	10
2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	10
2.2.2	Elektrischer Widerstand	11
2.2.3	Magnetische Suszeptibilität	13
2.2.4	Spezifische Wärme	13
3	Theoretischer Hintergrund	15
3.1	Spezifische Wärme	16
3.1.1	Phonon-Beitrag der spezifischen Wärme	17
3.1.2	Elektronische Beiträge	19
3.1.3	Magnetische Beiträge	20
3.1.4	Spezifische Wärme von N-Niveau-Systemen	23
3.2	Verdünnte Kondosysteme	25
3.3	Kondo-Gitter	28

3.4	Coqblin-Schrieffer-Modell	30
3.5	Kondo-Effekt bei Anwesenheit von Kristallfeldern	32
3.6	RKKY-Wechselwirkung	36
3.7	Fermi-Flüssigkeitsmodell	38
3.8	Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten	40
3.9	Mehrkanal-Kondo-Effekt	41
3.10	Kondo-Disorder-Modell	45
3.11	Griffith-Phasen	46
3.12	Quanten-Phasen-Übergänge	47
3.13	Zusammenfassung	50
4	Ce_{1-x}La_xNi₉Ge₄	53
4.1	Stand der Forschung	53
4.2	Probenpräparation	58
4.3	Kristallographische Ergebnisse	59
4.4	Magnetische Messungen	65
4.4.1	Temperaturabhängige Suszeptibilität	65
4.4.2	Magnetisierung	69
4.5	Spezifische Wärme	70
4.5.1	Spezifische Wärme im Nullfeld	70
4.5.2	Spezifische Wärme im Magnetfeld	74
4.6	Widerstand	76
4.7	Diskussion	81
5	UCu₉Sn₄	93
5.1	Stand der Forschung	93
5.2	Probenpräparation	94
5.3	Kristallographische Ergebnisse	96
5.4	Magnetische Messungen	99

5.4.1	Temperaturabhängige Suszeptibilität	99
5.4.2	Magnetisierung	102
5.4.3	Zero-field / field-cooling	103
5.5	Spezifische Wärme	104
5.6	Diskussion	107
6	UCu_{5-x}Pd_x	109
6.1	Ausgangssituation	109
6.2	Probenpräparation	115
6.3	Kristallographie	117
6.3.1	Struktur von UCu _{5-x} Pd _x	117
6.3.2	Rietveld Analyse	120
6.3.3	Gitterparameter	122
6.3.4	Inelastische Neutronenstreuung	124
6.4	Spezifische Wärme	126
6.4.1	Spezifische Wärme und Ordnung	126
6.4.2	Entropie	128
6.5	Zusammenfassung und Diskussion	132
6.5.1	Kristallographische Ordnung in UCu ₄ Pd	132
6.5.2	Verteilung der Kondotemperatur	132
6.5.3	Griffith-Phasen	133
6.5.4	SCR-Modell (schwache Kopplung)	134
6.5.5	Quantenkritisches-Punkt-Szenario (starke Kopplung)	136
7	Zusammenfassung	139
8	Anhang: Schweres-Fermionen-Verhalten in CeNi₈CuGe₄ ?	143
	Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

Die Festkörperphysik und Materialwissenschaften werden vor allem durch die Entwicklung und Herstellung neuer Materialien inspiriert und beeinflusst. So bringt jede Generation neuer Materialien eine Vielfalt von Herausforderungen an die Forschungsgemeinde der Festkörperphysik mit sich, um die neuen Eigenschaften und Zusammenhänge zu verstehen und hierfür neue Erklärungsmodelle zu finden.

Über vierzig Jahre hinweg war die Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und der Ausbildung eines metallischen Zustandes geprägt von den Grundlagen der Landauschen Fermi-Flüssigkeitstheorie. Dabei haben elektronische und magnetische Korrelationen in vielen metallischen Verbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Die Landausche Fermi-Flüssigkeitstheorie [Land57] stellt hierfür die Basis für das Verständnis schwach wechselwirkender Quasielektronen zur Verfügung. Seit 1991 [Andr91] sind aber auch Verbindungen bekannt, die aus diesem Rahmen herausfallen und somit von großem Interesse sind. Hierzu gehören hochkorrelierte Elektronensysteme, Hochtemperatur-Supraleiter und Verbindungen, die Metall-Isolator-Übergänge oder Schwere-Fermionen-Eigenschaften zeigen.

Bei der Gruppe der Schwere-Fermionen-Systeme handelt es sich um hochkorrelierte Materialien, deren elektronische und magnetische Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit untersucht und diskutiert werden. Die Schwere-Fermionen-Systeme zeichnen sich durch ihre außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften, wie durch den ungewöhnlich hohen Sommerfeldkoeffizienten $\gamma = \frac{C}{T} \big|_{T \rightarrow 0}$, der elektronischen spe-

zifischen Wärme und einer resonanzartigen Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante aus. Die ungewöhnlichen Tieftemperatur-Eigenschaften werden durch nicht vollständig aufgefüllte f-Elektronenschalen hervorgerufen, daher sind nahezu alle untersuchten Systeme Verbindungen, die Elemente der Lanthanide (z.B. Cer, Ytterbium) oder Actinide (z.B. Uran, Thorium) enthalten. Die bekanntesten Verbindungen der Schwere-Fermionen-Systeme sind CeAl_3 [Ands75], CeCu_2Si_2 [Steg79], UBe_{13} [Ott83] und UPt_3 [Stew84]. Darüber hinaus sind auch 3d-Elektronensysteme wie LiV_2O_4 [Lohm99] bekannt, welche einen hohen Sommerfeldkoeffizienten γ ($\gamma = 420 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [Kon97]) besitzen und Spinglasverhalten zeigen. Diese Verbindungen werden hier nicht weiter untersucht, der Schwerpunkt dieser Arbeit konzentriert sich auf die f-Orbitalsysteme.

Schwere-Fermionen-Systeme treten in Verbindungen auf, die durch die relativ geringe räumliche Ausdehnung der f-Orbitale im Vergleich zur Ausdehnung der Atome keine signifikante Überlappung der f-Orbitale besitzen und durch eine schwache Hybridisierung der lokalisierten 4f- oder 5f-Momente der Lantanid- bzw. Actinid-Atome mit den Leitungsbandzuständen zu den hohen Zustandsdichten führen. Dabei können Schwere-Fermionen-Systeme sowohl einen nicht ordnenden, einen magnetischen oder einen supraleitenden Grundzustand aufweisen. Die hohe Zustandsdichte ist die Ursache für eine 100 bis 1000fach größere effektive Elektronenmasse bei den Schwere-Fermionen-Systemen.

Bei hohen Temperaturen kann man Schwere-Fermionen-Systeme als konventionelle Metalle betrachten, die paramagnetisches Verhalten zeigen.

Das Verhalten bei tiefen Temperaturen kann für eine große Zahl der Schwere-Fermionen-Systeme mit dem Fermi-Flüssigkeitsmodell beschrieben werden. Hierbei treten anstelle freier Elektronen Quasiteilchen mit sehr großer effektiver Masse auf, die ihren Ursprung in der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den 4f- oder 5f-Zuständen haben.

Mit der Entdeckung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in dem Schwere-Fermionen-System $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ durch Seaman et al. [Seam91] Anfang der 90er Jahre begann eine intensive Suche nach Verbindungen, die ebenfalls dieses Verhalten aufweisen. Zunächst war vor allem das divergente Verhalten der spezifischen Wärmekapazität ($C/T \propto \ln T$) zu tiefen Temperaturen hin mit dem Begriff Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten verbunden worden [Andr91, Seam91]. In den folgenden Jahren wurden weitere Verbindungen gefunden, die Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten aufweisen; zu den wichtigsten Vertretern gehören unter anderem $\text{UCu}_{1-x}\text{Pd}_x$ [Andr93], CeNi_2Ge_2 [Knopp88, Sparn88], $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [Löhn96], $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ag}_x$ [Heus99] und $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ [Bauer97]. Diese Systeme, deren Messergebnisse stark von dem Landauschen Fermi-Flüssigkeitsmodell abweichen, erfordern ebenfalls große theoretische Anstrengungen, um das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in den f-Elektronensystemen zu erklären. Während in Fermi-Flüssigkeits-Systemen die Kondo-Wechselwirkung über die konkurrierende RKKY-Wechselwirkung dominiert, wurde für Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme festgestellt, dass diese sich in einem Bereich magnetischer Instabilität befinden, da hier die Kondo-Wechselwirkung gerade der RKKY-Wechselwirkung entspricht. Heute aktuelle Theorien zur Erklärung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten sind: Modelle mit der Nähe zu einem magnetischen Übergang nahe einer Ordnungstemperatur $T = 0 \text{ K}$ (Quantenkritischer-Punkt), Unordnungs-Modelle (z.B. Verteilung der Kondotemperatur, Griphithsphasen etc.) und Mehr-Kanal-Kondomodelle. Hierbei ist die Anwendbarkeit der unterschiedlichen Modelle stark von den betrachteten Probensystemen abhängig, eine universelle Theorie zur Erklärung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten konnte bis heute nicht gefunden werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die beiden Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme UCu_4Pd [Andr93] und CeNi_9Ge_4 [Mich04] im Hinblick auf die Ursachen der ungewöhnlichen Tieftemperatur-Eigenschaften hin untersucht. Anhand der unterschiedlichen Messungen der Magnetisierung, ac- und dc-Suszeptibilität, spezifischen Wärme

und des elektrischen Widerstandes werden die physikalischen Eigenschaften im Rahmen der unterschiedlichen theoretischen Modelle diskutiert.

UCu₄Pd ist seit seiner Entdeckung zu einem Vorzeige-System für die Diskussion von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten avanciert. Wobei zur Beschreibung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitszustands dieses Systems unterschiedlichste theoretische Modelle herangezogen werden und sich in der Diskussion der Focus auf die Frage der Existenz von kristallografischer Unordnung richtet.

Das zweite in dieser Arbeit vorgestellte System CeNi₉Ge₄, zeichnet sich durch den bislang für unmagnetische Systeme gefundenen höchsten Sommerfeldkoeffizienten von ca. 5.5 JK⁻²mol⁻¹ aus. Von besonderem Interesse ist dabei der Ursprung für dieses hohe γ und ob dieses z.B. auf Korrelationseffekte wie die Gegenwart von Kondo-Gittern etc. oder auf lokale Effekte wie bei UCu₆ zurückzuführen ist. Zur Charakterisierung der physikalischen Mechanismen, die zu einer derart starken Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante führen, wurde die Konzentration der magnetischen Cer-Momente durch Ersetzen mit Lanthan-Atomen reduziert und die Legierungsreihe Ce_{1-x}La_xNi₉Ge₄ hergestellt. In diesem Probensystem konnte Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten nachgewiesen werden, welches auf einen Einzel-Ionen-Effekt zu basieren scheint.

Aufgrund der bei CeNi₉Ge₄ vorliegenden interessanten Eigenschaften wurden hierzu isotype Verbindungen mit Cer- oder Uran-Untergitter gesucht und dabei das System UCu₉Sn₄ gefunden. Bei UCu₉Sn₄ handelt es sich um eine neue Verbindung, die bisher in der Literatur nicht erwähnt wurde. UCu₉Sn₄ besitzt keinen hohen Sommerfeldkoeffizienten, weist jedoch ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten auf, das sich in drei Phasen-Übergängen widerspiegelt.

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden kurz beschrieben. Zunächst wird die Probenpräparation der polykristallinen und einkristallinen Proben erläutert. Anschließend werden die verschiedenen Messmethoden kurz dargestellt.

2.1 Probenpräparation

2.1.1 Polykristalle

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen Proben erfolgte im arc-melting Verfahren. Hierbei wurden hochreine Ausgangselemente (Tab. 2.1) verwendet. Um magnetische Verunreinigungen auszuschließen, wurden alle hier verwendeten Elemente durch Magnetisierungsmessung auf eventuelle Verunreinigungen bei 2 K überprüft. Zusätzlich wurden bei Uran vorhandene Oxidationsschichten durch Ätzen mit salpetriger Säure entfernt. Für alle Proben wurden die Ausgangselemente stöchiometrisch abgewogen und in einem Lichtbogenofen unter getrockneter Argonatmosphäre verschmolzen. Die Argonatmosphäre wurde vorher durch mehrfaches Evakuieren und Spülen gereinigt, zusätzlich wurde Restsauerstoff durch Aufschmelzen einer Zirkon-Kugel gegettert. Um eine größtmögliche Homogenisierung der Proben zu gewährleisten, wurde der Schmelzprozess drei- bis viermal wiederholt und die Proben nach jedem Schmelzen gewendet. Das Gewicht der so hergestellten

Proben betrug zwischen 300 und 600 mg, außerdem wurde darauf geachtet, dass der gesamte Gewichtsverlust durch Abdampfen immer unter 1 % lag.

Element	Reinheit	Hersteller/Lieferant
Ce	99.99 %	Ames
Cu	99.9999 %	ABCR
Ge	99.9999 %	ABCR
La	99.98 %	Ames
Ni	99.99 %	Aldrich
Pd	99.95 %	Heraeus
Sn	99.9999 %	Heraeus
U	99.95 %	Cameco

Tabelle 2.1: *Verwendete Elemente, deren Reinheit und Herkunft.*

Bei nicht kongruent schmelzenden Systemen erhält man durch das arc-melt-Verfahren Proben, die nicht einphasig sind und einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an unerwünschten Fremdphasen besitzen. Um diese Proben zu homogenisieren, wurden sie einer Wärmebehandlung unterzogen. Zur Vermeidung von Oxidation wurden die Proben zum Tempern in Tantalfolie gewickelt und unter Vakuum in Quarzglasrohre eingeschmolzen. Danach wurden die Proben im Ofen bei einer Temperatur von ca. $\frac{2}{3}$ der Schmelztemperatur für mindestens 7 Tage wärmebehandelt.

Der genaue Temper-Zyklus für die einzelnen Systeme und Proben wird bei den jeweiligen Kapiteln detailliert erläutert.

2.1.2 Einkristallzucht

Da für viele physikalische Effekte und deren theoretischen Modelle einkristalline Proben von Vorteil sind und die Interpretation vereinfachen, wurden unterschiedlichste

Methoden zur Herstellung von Einkristallen entwickelt. Von größter Bedeutung sind hier die Verfahren wie Bridgman- und Czochralski-Verfahren.

Für die Auswahl des geeignetsten Züchtungsverfahrens für ein Materialsystem zieht man das Phasendiagramm der zu züchtenden Verbindung heran. Über die dort aufgezeigten Phasenbeziehungen können die Ausgangsphasen, die Zustandsgrößen sowie der Kristallisationsweg gefunden werden, der zur gewünschten Verbindung führt. Für CeNi_9Ge_4 und UCu_4Pd existieren bislang noch keine ternären Phasendiagramme. Aufgrund von früheren Untersuchungen kann bei beiden Systemen davon ausgegangen werden, dass sie kongruent erstarren, d.h. beim Erstarren keine Entmischung im Festkörper stattfindet. Ein weit verbreitetes und auch durch industrielle Bedeutung hoch entwickeltes Züchtungsverfahren ist das 1918 publizierte Czochralski Verfahren. Dieses wird aufgrund der hohen Qualität der hergestellten Kristalle bei der Züchtung kongruent erstarrender Systeme bevorzugt.

Czochralski-Verfahren

Zur Herstellung von Einkristallen an der Universität Augsburg steht eine UHV-Kristallzuchtanlage MCGS5 der Firma Crystalox zur Verfügung. Bei dem Czochralski-Verfahren wird das Ausgangsmaterial in einem nach oben offenen, wassergekühlten Tiegel aufgeschmolzen und während des gesamten Züchtungsverlaufs in der flüssigen Phase gehalten. Für den eigentlichen Züchtungsprozess wird ein Keim, im Idealfall ein arteigener Einkristall, an einem gekühlten, drehbaren Ziehstab befestigt. Der Keim wird in die Schmelze eingetaucht und die Temperatur der Schmelze so geregelt, dass am Eintauchpunkt des Keims die Schmelztemperatur erreicht wird. Während die Schmelze am Keim kristallisiert, wird dieser mit typischen Geschwindigkeiten zwischen 1 und 10 mm/h herausgezogen. Steht kein einkristalliner Keim zur Verfügung, verwendet man ein ähnliches, hochschmelzendes, der Schmelze gegenüber inertes einkristallines Material mit möglichst angepassten Gitterkonstanten. Oft ist auch dies nicht möglich, dann wird eine Wolframspitze direkt in die

Schmelze eingetaucht. An der wassergekühlten Wolframspitze erstarrt die Schmelze. Beim Herausziehen der Spitze wächst das Material zunächst polykristallin an. Durch Erhöhung der Temperatur wird dabei an der Wachstumsfront des Kristalls der Durchmesser so weit es geht verringert. Hierdurch werden Kristalle mit ungünstiger Orientierung in ihrem Wachstum behindert. Durch diese Keimauslese setzt sich oft ein Korn gegenüber den anderen durch, und der danach mit größerem Durchmesser entstehende Zuchtkörper wächst idealerweise einkristallin. Ungünstig auf das Wachstum guter Kristalle wirken sich Temperaturfluktuationen an der Wachstumsfront aus. Um eine möglichst ungestörte Diffusionsgrenzschicht zu erhalten und zur Verbesserung der Durchmischung der Schmelze an der Wachstumsfront lässt man oft die Spitze mit Umdrehungsgeschwindigkeiten von 0 bis 30 U/min rotieren. Um die Keimauslese zu fördern, wird versucht, einen so genannten „Dünnhals“ zu ziehen.

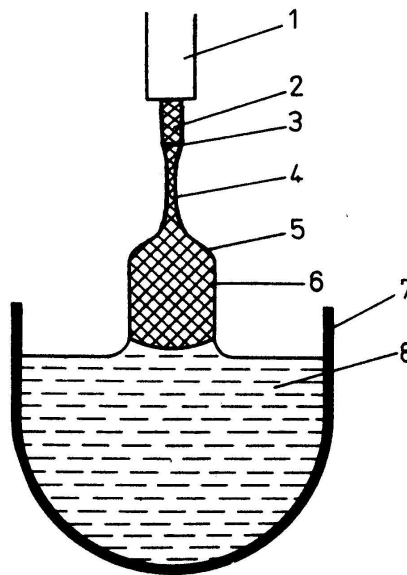


Abbildung 2.1: *Schema des Czochralski-Verfahrens [Wilke88]*

1)Keimhalter, 2)Keimkristall, 3)Anschmelzstelle, 4)Dünnhals, 5)Schulter, 6)Kristall, 7)Tiegel und 8)Schmelze

Durch die Abhängigkeit der Temperatur an der Wachstumsfront von der Dicke des Kristalls, der Menge der Restschmelze, der Kühlrate der Wolframspitze und vielen anderen Parametern stellt der Zuchtvorgang ein labiles Gleichgewicht dar. So müssen die Züchtungsparameter ständig von außen kontrolliert und nachgeregelt werden. Vorteil der Czochralski-Methode ist das Kristallwachstum an einer freien Oberfläche, d.h. die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Schmelze, Kristall und Tiegel führt nicht zu mechanischen Spannungen. Durch die unmittelbare Kontrolle der Züchtungsparameter ist der Kristalldurchmesser gut regulierbar. Ein Nachteil, der beim Czochralski-Verfahren berücksichtigt werden muss, ist, dass das Verdampfen von Komponenten mit hohem Sättigungsdampfdruck zu Materialverlust führt und sich die Stöchiometrie ändern kann.

Die an der Universität Augsburg aufgebaute Kristallzuchtanlage ist mit einigen Besonderheiten ausgerüstet, um die Herstellungsbedingungen von Einkristallen zu optimieren. Sämtliche Komponenten sind auf einen UHV Betrieb ausgelegt und durch ein Massenspektrometer ist eine Restgasanalyse im Rezipienten möglich. Als Schmelztiegel steht unter anderem ein Kaltschmelztiegel für die Aufnahme der metallischen Ausgangsmaterialien zur Verfügung. Das Heizen des Ausgangsmaterials bzw. der Schmelze erfolgt durch einen Hochfrequenzgenerator mit einer maximalen Leistung von 50 kW. Das Hochfrequenzfeld wird mit einer Kupferspule in die Probe eingekoppelt. Um eine induktive Erwärmung des Schmelztiegels durch das HF-Feld zu verhindern, ist der Tiegel in vertikale, wassergekühlte Segmente unterteilt. Der Schmelztiegel kann hierdurch auf Raumtemperatur gehalten werden, wodurch das Legieren mit der flüssigen Schmelze verhindert wird. Um diese Tiegelart verwenden zu können, muss die zu schmelzende Probe elektrisch leitend sein, damit Wirbelströme induziert werden können, deren ohmsche Verluste zum Aufheizen und Schmelzen der Probe führen. Zusätzlich erzeugen die Wirbelströme ein Magnetfeld, das die Probe zum Schweben bringt und starke Konvektionsströme, die zwar für eine ständige Durchmischung der Schmelze sorgen, aber auch die Ober-

fläche in Schwingungen versetzen und sich somit negativ auf das Einkristallziehen auswirken können.

Element	Schmelztemperatur [K]	Dampfdruck [Pa] am Schmelzpunkt
Ce	1071 K	$1 \cdot 10^{-9}$
Cu	1356 K	0.0505
Ge	1211 K	$7.46 \cdot 10^{-5}$
Ni	1726 K	0.237
Pd	1825 K	1.33
U	1406 K	$1.19 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 2.2: *Verwendete Elemente, deren Schmelzpunkt und Dampfdruck*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich ein Einkristall untersucht, der von Herrn Prof. Dr. Michor an der TU Wien hergestellt wurde. Dieser Einkristall wurde ebenfalls im Czochralski-Verfahren hergestellt. Im Gegensatz zu der Anlage in Augsburg mit dem Schwebeschmelztiegel arbeitet die Anlage in Wien mit dem Triarc-Verfahren unter Argon Atmosphäre.

2.2 Messmethoden

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur strukturellen Charakterisierung wurden alle Proben mit einem Röntgendiffraktometer (Siemens D5000) in Bragg-Brentano (θ - 2θ) Geometrie mit Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) untersucht. Alle gemörserten Pulverproben wurden auf einem drehbaren Probenteller zum Ausgleich von möglichen texturbedingten Vorzugsrichtungen im Pulver in einem Winkelbereich (2θ) von 20° bis 140° gemessen. Die Lage der Röntgenreflexe ergibt sich aus der Bragg-Bedingung zu:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (2.1)$$

Die in dieser Arbeit beschriebenen Probensysteme kristallisieren in einer kubischen (UCu_4Pd) oder tetragonalen (CeNi_9Ge_4 , UCu_9Sn_4) Einheitszelle. Für die Berechnung der Gitterkonstanten wird folgende Formel verwendet:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Mit diesem Verfahren ist die Bestimmung der Gitterkonstanten mit einer Genauigkeit von $\pm 0.005 \text{ \AA}$ möglich.

Mit der Rietveld Methode sind noch exaktere Analysen möglich, hierfür wird die gemörserte Probe gesiebt, um eine einheitliche Korngröße zu erhalten. Die gemessenen Röntgenreflexe werden danach mit der Rietveld Methode verfeinert [Jenk96].

Zur Orientierung der Einkristalle wurden zuerst mit dem Polarisations-Mikroskop die interessanten Bereiche der polierten Schnittflächen des Zuchtkörpers ermittelt und von diesen Laue-Aufnahmen aus verschiedenen Richtungen angefertigt. Die Laue-Aufnahmen wurden mit dem Programm Orient Express ausgewertet.

2.2.2 Elektrischer Widerstand

Für die Widerstandsmessungen wurden mit der Fadensäge dünne Stifte (ca. $0,5 \times 0,5 \times 8 \text{ mm}$) aus dem Probenmaterial gesägt. Um die Proben zu kontaktieren, wurden Platindrähte ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) durch Punktschweißen angebracht. Für die Widerstandsmessungen wurde eine ac-Messbrücke (LR700 der Firma Linear Research) und die 4-Punkt-Messmethode bei einer Messfrequenz von $f=12.5 \text{ Hz}$ verwendet. Die Tieftemperatur-Messungen im Bereich von 35 mK bis 2.5 K in äußeren Magnetfeldern von 0 bis 13 T wurden in einem ^3He - ^4He -Entmischungskryostaten durchgeführt. Für die Hochtemperatur-Messungen im Bereich von 2 K bis 400 K stand ein spezieller Probenstab für ein Variable-Temperature-Insert (0 bis 7 T) zur Verfügung.

Außerdem wurde ein PPMS (0 bis 9 T) mit speziellen Widerstands-Plugs für den Hochtemperaturbereich genutzt.

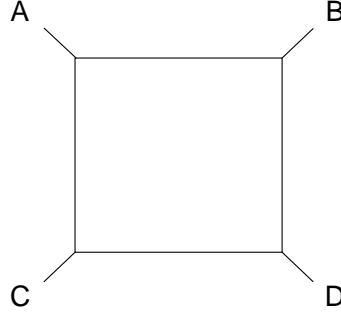


Abbildung 2.2: *Skizze einer Widerstandsprobe mit den Kontaktierungs-Punkten für die Van-der-Pauw-Methode.*

Zur Verifizierung der Widerstandsmessungen wurden neben der 4-Punkt-Methode zusätzlich Messungen nach der Van-der-Pauw-Methode [vPauw58] durchgeführt (Abbildung 2.2). Diese Methode hat den großen Vorteil, dass sie von der Proben-Geometrie unabhängig ist. Es ist hierbei nur erforderlich, die vier Messpunkte quadratisch auf einer planparallelen Platte anzuordnen; ρ ergibt sich aus folgender Beziehung

$$e^{\frac{-\pi d R_{AB,CD}}{\rho}} + e^{\frac{-\pi d R_{BC,DA}}{\rho}} = 1$$

$$\text{mit } R_{AB,CD} = \frac{U_{AB}}{I_{CD}} \text{ und } R_{BC,DA} = \frac{U_{BC}}{I_{DA}} \quad (2.3)$$

Wobei hier nur die Stärke d der Platte und die Widerstände R zwischen den Messpunkten eingehen. Da die Auswertung der Van-der-Pauw-Methode nur numerisch erfolgen kann, wurde hierfür eigens ein kleines Auswertungsprogramm entwickelt.

2.2.3 Magnetische Suszeptibilität

Die dc-Suszeptibilität und Magnetisierungsmessungen wurden in einem kommerziellen SQUID-Magnetometer durchgeführt. Das SQUID MPMS-7 der Firma Quantum Design erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K bei externen Magnetfeldern von -7 T bis 7 T. Die Empfindlichkeit des Magnetometers ist mit $\pm 10^{-7}$ emu bei 10 T spezifiziert. Die Messung der Proben erfolgte in Gelatinekapseln und Kunststoffstrohhalm als Probenhalter. Diese Probenhalterung zeigt einen diamagnetischen Beitrag in der Größenordnung von ca. $-6.0 \cdot 10^{-5}$ emu bei einem Feld von 5000 G bei 1.8 K. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Suszeptibilitäts-Messungen $\chi(T)$ musste der typischerweise geringe diamagnetische Beitrag aufgrund der gewählten Probenmassen nicht berücksichtigt werden.

Da für Temperaturen unterhalb von 2 K kein Messaufbau für die dc-Suszeptibilität zur Verfügung stand, wurde die ac-Suszeptibilität im Bereich 35 mK bis 2.5 K in einem ^3He - ^4He -Entmischungskryostaten gemessen. Die ac-Messdaten wurden wie in der Referenz [Kill04] beschrieben an die dc-Suszeptibilität angepasst.

2.2.4 Spezifische Wärme

Für die Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturbereich unterhalb 20 K wurde die Relaxationsmethode [Bac72, Schw75] angewendet. Auf dieses Verfahren soll hier nicht genauer eingegangen werden. Detaillierte Ausführungen zu der Relaxationsmethode können beispielsweise in den Arbeiten von [Stew83],[Kill92] und den darin weiterführenden Referenzen nachgelesen werden.

Für Temperaturen im Bereich unterhalb 2.5 K wurden die Messungen in einem ^3He - ^4He -Entmischungskryostaten mit Magnetfeldern bis zu 13 T ausgeführt. Für den Hochtemperaturbereich bis 400 K stand am Ende dieser Arbeit ein PPMS der Firma Quantum Design mit einem 9 T Magneten zur Verfügung. Dieses System arbeitet mit einem kombinierten Puls-Relaxations-Verfahren [Sul68, Stew83, Hwa97].

3 Theoretischer Hintergrund

Die besonderen Eigenschaften der Schwere-Fermionen-Systeme zeigen sich besonders deutlich in der temperaturabhängigen spezifischen Wärme, die für $T = 0$ K einen bis zu 1000fach erhöhten Wert aufweist. Daher wird zu Beginn dieses Kapitels ein kurzer Überblick über die Physik der spezifischen Wärme in Festkörpern gegeben. Neben dem Debye- und Einstein-Modell für die Phononen wird auf die Beiträge aus elektronischem und magnetischem Ursprung eingegangen. Besonderes Augenmerk gilt Kristallfeld-Einflüssen.

Weiter wird kurz das Fermi-Flüssigkeitsverhalten nach Landau [Land57] vorgestellt, das für einen Großteil der schweren Fermionen ein geeignetes Modell zur Beschreibung der beobachteten physikalischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen darstellt. Nachdem immer mehr Schwere-Fermionen-Systeme gefunden werden, die Abweichungen von diesem Fermi-Flüssigkeitsverhalten in den Eigenschaften wie spezifische Wärme, Suszeptibilität und Widerstand zeigen, werden Modelle vorgestellt, die zur Beschreibung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten [Stew01] herangezogen werden. Die relevanten Modelle lassen sich dabei prinzipiell in zwei Gruppen einteilen: die eine, die auf einem Einzelionen-Effekt beruht, und die zweite Gruppe, die auf kollektive Effekte gründet.

Zuerst werden diejenigen vorgestellt, die auf dem Einzelionen-Kondo-Effekt basieren, wie das Zweikanal- bzw. das Mehrkanal-Kondo-Modell [Nozi80, Schl93, Cox96] und das Kondo-Disorder-Modell (= Verteilung der Kondo-Temperatur) [Mira96], das sehr stark von der Ordnung bzw. Unordnung im Kristall abhängt.

Für die zweite Gruppe wird das Modell einer Griffith-Phasen-Bildung [Cast98] vorgestellt, das ebenfalls für die Erklärung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten Bedeutung hat. Als rein kollektives Szenario soll abschließend das Modell eines Quantenphasenübergangs [Mill93][Mori95][Rosch97], auch quantenkritischer Punkt (QKP) genannt, vorgestellt werden.

3.1 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärmekapazität gibt Informationen über die Zustandsdichte des Energiespektrums (z.B. Fermikante bei $T = 0$ K); die Messung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen stellt somit eine grundlegende Methode zur Untersuchung von Schwere-Fermionen-Systemen dar. Allgemein ist die spezifische Wärmekapazität durch die Temperaturänderung in Abhängigkeit der zugeführten Energie Q (bzw. inneren Energie U) bei konstantem Volumen (V) bzw. bei konstantem Druck (p) definiert:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.1)$$

mit der Enthalpie

$$H = U + pV \quad (3.2)$$

Da experimentell die Wärmekapazitätsmessungen bei konstantem Volumen meist nicht durchführbar sind, ist man auf die Messungen bei konstantem Druck angewiesen. Für $T < 100$ K kann $C_p = C_V$ gesetzt werden, da der Unterschied vernachlässigt werden kann, der von dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität abhängig ist. Weiterhin erhält man durch Integration von C_V / T die

Entropie S

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (3.3)$$

Für Festkörper setzt sich die spezifische Wärme additiv aus den Beiträgen der Phononen, dem elektronischen Beitrag der Leitungselektronen, dem Beitrag aus elektromagnetischen Wechselwirkungen und dem Kernbeitrag zusammen.

$$C = C_{\text{Phonon}} + C_{\text{Elektron}} + C_{\text{Magnon}} + C_{\text{Kern}} \quad (3.4)$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Probensystemen müssen keine zusätzlichen Beiträge, die z.B. aus Supraleitung herrühren, berücksichtigt werden.

3.1.1 Phonon-Beitrag der spezifischen Wärme

Zur Berechnung des phononischen Beitrags kann in erster Näherung die Approximation nach Debye herangezogen werden, wobei die Phononen als freies Bose-Gas betrachtet werden [Enss00]. Das Debye Modell baut als Lösungsansatz auf einer linearen Dispersionsrelation der Gitterschwingungen mit der Phononenfrequenz ω auf:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}d\omega \quad (3.5)$$

Die in einem Festkörper mit dem Volumen V auftretenden akustischen Phononenzweige, einem longitudinalen (v_l) und zwei transversalen (v_t) mit unterschiedlicher Schallgeschwindigkeit v , werden durch die Einführung der Näherung $v_l \approx 2 v_t$ gelöst. Durch Integration über die Zustandsdichte der N-Atome und Differentiation nach T erhält man für die spezifische Wärme den Ausdruck

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.6)$$

mit ω_D , einem Maß der maximalen Phononenfrequenz (3.7)

$$\text{und der Debye - Temperatur } \Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

Die Betrachtung des Grenzfalles für tiefe Temperaturen liefert das bekannte Debye'sche T^3 -Gesetz

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (3.8)$$

Für eine detaillierte Untersuchung ist zu empfehlen, die Genauigkeit durch eine exakte Berechnung des Integrals zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Programm zur numerischen Berechnung des Debye-Beitrags entwickelt.

In einfachen Kristallstrukturen erzielt man meist mit der Debye-Näherung eine ausreichend genaue Beschreibung des Phononenbeitrags. Dagegen treten in komplizierten Kristallstrukturen mit n Atomen pro Einheitszelle neben den akustischen Zweigen zusätzlich noch $p = 3n - 3$ optische Zweige auf. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, können die stark frequenzabhängigen akustischen Zweige gut durch die lineare Dispersionsrelation des Debye-Modells beschrieben werden. Die optischen Zweige zeigen dagegen eine annähernd konstante Abhängigkeit zur Frequenz und werden daher besser durch das Einstein-Modell der spezifischen Wärme beschrieben. Im Gegensatz zum Debye-Modell geht das Einstein-Modell davon aus, dass die Schwingungen nicht gekoppelt sind und das Oszillatorpotenzial gleich ist. Alle Atome eines optischen Zweiges schwingen mit derselben Frequenz ω_E und liefern den Beitrag von

$$c_V^{opt} = p n k_B \frac{(\hbar\omega_E/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \quad (3.9)$$

zur spezifischen Wärme [Ashc01].

Zur Berechnung des Phononen-Beitrags zur spezifischen Wärmekapazität bei Verbindungen mit mehreren Atomen in der Einheitszelle ist es zweckmäßig, für die akustischen Zweige die Debye-Näherung und für jeden optischen Zweig einen Einstein-Term zu verwenden.

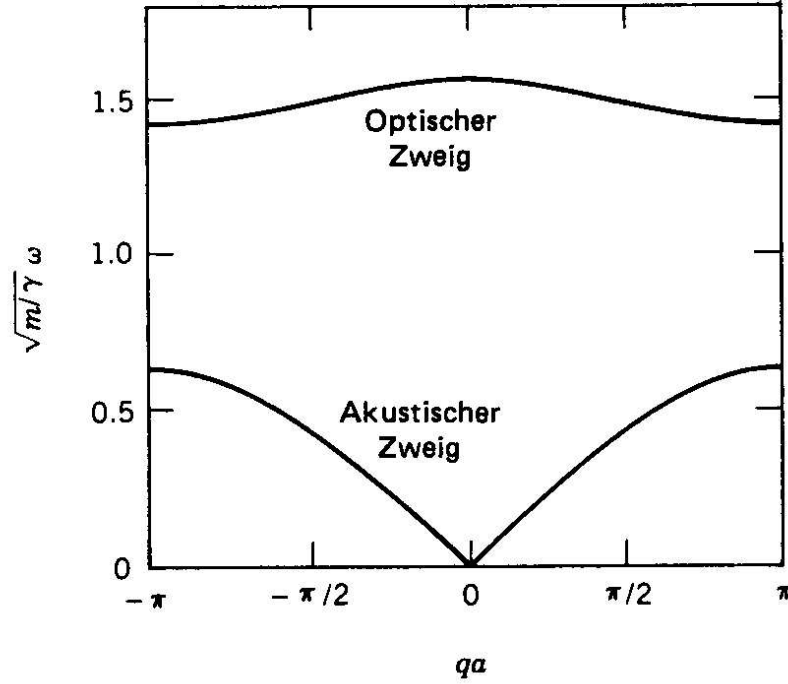


Abbildung 3.1: optische und akustische Phononenzweige[Chri92]

$$C_{\text{Phonon}}(T) = C_{\text{Debye}}(\Theta_D) + \sum_i z_i C_{\text{Einstein}}(\Theta_{Ei}, T)$$

$$\text{mit der Nebenbedingung für die Koeffizienten } z_i : \sum_i z_i = 3 - n \quad (3.10)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm entwickelt, um den Phononenbeitrag mit frei wählbarer Debye-Temperatur Θ_D und unterschiedlichen Einstein-Temperaturen Θ_E an die experimentellen Daten anzupassen und den Phononenbeitrag zu subtrahieren.

3.1.2 Elektronische Beiträge

Bei tiefen Temperaturen steigt der Beitrag der freien Leitungselektronen zur spezifischen Wärmekapazität stark an. Mit dem Modell des freien Elektronengases erhält

man den elektronischen Anteil γT an der spezifische Wärme unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Statistik und des Pauli-Prinzips. Bestimmend für die spezifische Wärme ist die Zustandsdichte $N(E)$ der Freien-Leitungselektronen [Gop66]

$$C_{\text{Elektron}} = \frac{\partial E}{\partial T} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F) N(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE \quad (3.11)$$

$$C_{\text{Elektron}} = \gamma T = \frac{\pi^2 k_B N(E_F)}{3} = \frac{m_e k_F k_B^2}{3 \hbar^2} T = \frac{\pi^2 n k_B^2}{2 E_F} T \quad (3.12)$$

mit der Elektronenmasse m_e und Fermienergie E_F , wobei die experimentell bestimmten Werte der Sommerfeldkonstanten γ mehr oder weniger stark von den theoretischen Werten des Modells freier Elektronen abweichen können. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass die Leitungselektronen nicht als völlig frei angesehen werden dürfen, da zum Beispiel Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen auftreten. Diese Abweichung wird durch eine "effektive thermische Masse" m_e^* ausgeglichen. Ein linearer Verlauf der spezifischen Wärme ist jedoch bei "gewöhnlichen" Metallen nur bei sehr tiefen Temperaturen zu beobachten. Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen der phononische Beitrag.

3.1.3 Magnetische Beiträge

Treten in einem Kristall zusätzliche magnetische Beiträge auf, muss neben phononischem und elektronischem Anteil auch ein magnetischer Anteil zur spezifischen Wärme berücksichtigt werden. Diese Beiträge treten auf, wenn Ionen bei einer nicht voll gefüllten Elektronenschale eine Gesamtdrehimpulsquantenzahl $\mathbf{J} > 0$ und damit ein magnetisches Moment besitzen. Ein quasi freies Ion trägt dann ein magnetisches Moment \mathbf{m}

$$\mathbf{m} = -g \mu_B \mathbf{J} \quad \text{mit} \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.13)$$

mit Bohrschem Magneton μ_B und dem Lande-Faktor g , der sich aus den Beträgen der Spin- und Bahndrehmomente ergibt. Dabei kann die magnetische Drehimpulsquantenzahl m_j die Werte $m_j = -J, -(J-1)\dots+(J-1)$, J durchlaufen. Ohne äußere Einflüsse sind die magnetischen Niveaus eines Atoms entartet. Diese Entartung kann z.B. durch ein äußeres Magnetfeld \mathbf{B} aufgehoben werden. Hierdurch spaltet der magnetische Zustand in $(2J+1)$ - äquidistante Niveaus mit einer konstanten Energiedifferenz von

$$\Delta E = g \mu_B |\mathbf{B}| \quad (3.14)$$

auf, die dann durch thermische Anregung besetzt werden können.

Zur Bestimmung des Anteils der magnetischen Komponente an der spezifischen Wärme nach Gleichung 3.1 muss die aus den magnetischen Momenten \mathbf{m} resultierende Arbeit Q berücksichtigt werden.

$$dQ = T dS = dU + p dV + m dB \quad (3.15)$$

In den hier betrachteten Problemen kann die mechanische Arbeit $p dV$ vernachlässigt werden. Die spezifische Wärme bei konstantem Magnetfeld C_B leitet sich ab aus

$$C_B = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \quad (3.16)$$

Hierbei ist es nicht entscheidend, ob die Magnetisierung durch ein äußeres Feld oder durch interne Kristallfelder hervorgerufen wird.

Die aus Kristallfeldern herrührenden Beiträge lassen sich quantenmechanisch beschreiben. Für die in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme werden die magnetischen Momente von den 4f- bzw. den 5f-Elektronen getragen. Alle auf diese Elektronen wirkenden Wechselwirkungen können durch einen Hamilton-Operator beschrieben werden [Pier82][Felt87]

$$H = H_c + H_{ee} + H_{so} + H_{cf} \quad (3.17)$$

mit

$$H_c = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \quad (3.18)$$

$$H_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.19)$$

$$H_{so} = \sum_{i=1}^n \zeta(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (3.20)$$

$$H_{cf} = \sum_{nm} A_n^m \langle r^n \rangle \Theta_n O_n^m (J, J_Z, J_+, J_-) \quad (3.21)$$

Den größten Beitrag zum gesamt Hamilton-Operator stellt H_c (conductivity). Hierbei gibt H_c die sphärische Struktur und Wechselwirkung mit der Kernladung Z als Zentralpotenzial wieder. Die Summation i geht über die Gesamtzahl n der f-Elektronen, die die Momente p_i tragen.

Mit H_{ee} lässt sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen f-Elektronen beschreiben. Die Bedingung $i < j$ ist notwendig, um die doppelte Berücksichtigung von Beiträgen zu verhindern.

Die Spin-Bahn-Kopplung H_{so} repräsentiert die relativistische Wechselwirkung des Elektronenspins mit seinem eigenen Bahnmoment. Bei den Atomen der Seltenen Erden und Actiniden besitzt H_{ee} und H_{so} die gleiche Größenordnung [Felt87].

Im Kristallgitter wirken auf die Ionen nicht nur innere Wechselwirkungen, sondern auch solche aus der Umgebung. Diese rühren vor allem von den Nachbaratomen und Leitungselektronen her und wirken sich als elektrostatisches Feld ("Kristallfeld"), Orbital-Überlappung oder Ladungstransfer aus. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Cer- und Uran-Systemen ist der Beitrag der abgeschlossenen Schalen gegenüber dem der f-Elektronen aus dem Kristallfeld gering. Mit Hilfe der Gruppentheorie und einem Punktladungs-Modell lässt sich der Hamilton-Operator H_{cf} entwickeln, der die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld beschreibt [Hut64]. Wobei die Kristallfeld-Parameter durch $A_n^m \langle r^n \rangle$ beschrieben werden, und die Anzahl der Terme von der Punkt-Gruppen-Symmetrie abhängt. O_n^m sind Operatoren-Äquivalente, die die Schreibweise vereinfachen und bei Hutchings beschrieben sind, wobei Θ_n ein multiplikativer Faktor ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Kristallstrukturen lässt sich der Hamilton-Operator stark vereinfachen [Lea62] [Walt84]:

$$\textit{kubisch} : H_{cf} = W [x (O_4^0 + 5O_4^4) + (1 - |x|) (O_6^0 - 21O_6^4)] \quad (3.22)$$

$$\textit{tetragonal} : H_{cf} = W [x_{20}O_2^0 + x_{40}O_4^0 + x_{44}O_4^4 + x_{60}O_6^0 + x_{64}O_6^4] \quad (3.23)$$

mit W als Skalierungsfaktor. Für Ce^{3+} -Ionen mit einem Gesamtdrehimpuls von $J = 5/2$ in einem kubischen Kristallfeld lassen sich folgende Eigenfunktionen ermitteln

$$\Gamma 7 : 0.4083 |\pm 5/2\rangle - 0.9129 |\mp 3/2\rangle \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \Gamma 8 : 0.9129 |\pm 5/2\rangle + 0.4083 |\mp 3/2\rangle \\ 1.0 |\pm 1/2\rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

mit einem $\Gamma 7$ -Dublett und $\Gamma 8$ -Quartett.

Im Kristallgitter können aber auch die freien Leitungselektronen zur teilweisen Abschirmung von Ladungen führen, sodass das Punktladungs-Modell oft nur qualitative Ergebnisse zur Verteilung der Energieniveaus liefert und mit den gemessenen Energien der Niveaus nicht übereinstimmt.

3.1.4 Spezifische Wärme von N-Niveau-Systemen

Wie bereits beschrieben wurde, liegen in der Praxis bei Festkörpern üblicherweise keine freien Spins vor. Durch die Kopplung der Spins mit externen elektrischen und magnetischen Kristallfeldern bilden sich Zustände mit unterschiedlichen Energieniveaus aus. Der in Mehrniveau-Systemen beobachtete Einfluss auf die spezifische Wärmekapazität und die Entropie rührt von der thermischen Besetzung der unterschiedlichen Energieniveaus her [Enss00]. Aus der Zustandssumme und der Besetzungswahrscheinlichkeit $P(E_s)$ lässt sich die mittlere innere Energie ableiten

$$U = \sum_s P(E_s) E_s = \frac{\sum_s E_s g_s e^{-E_s/k_B T}}{\sum_s g_s e^{-E_s/k_B T}} \quad (3.26)$$

Dabei wird der Entartungsgrad des s -ten Zustands durch g_s berücksichtigt. Üblicherweise wird das energetisch niedrigste Niveau E_1 auf 0 Kelvin normiert, da es in dieser Betrachtung lediglich auf die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Niveaus ankommt. Die spezifische Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen ergibt sich aus

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (3.27)$$

Wird die spezifische Wärmekapazität über der Temperatur aufgetragen, ist ein charakteristisches Maximum zu beobachten (Abbildung 3.2), welches allgemein als "Schottky-Anomalie" bezeichnet wird. Da die Lösung von Gleichung (3.26) und (3.27) lediglich für ein Zwei-Niveau-System einfach möglich ist,

$$C_{V2-Niveau} = k_B \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{E/k_B T}}{\left[1 + \left(\frac{g_1}{g_2} \right) e^{E/k_B T} \right]^2} \quad (3.28)$$

wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Computer-Programm zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität C_V aus vorgegebenen Energieniveaus entwickelt, in dem die Lösung des Differenzials numerisch erfolgt. Aus Gleichungen 3.26 und 3.27 lässt sich durch Integration die Entropie

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T^*} dT^* \quad (3.29)$$

entwickeln. Von besonderem Interesse ist hierbei der Grenzwert für tiefe Temperaturen ($S = 0$ für $T \rightarrow 0$ K) und das Hochtemperaturlimit (Abbildung 3.2) mit z.B.

$$S_{T \rightarrow \infty} = k_B \ln 2 \quad (3.30)$$

für ein 2-Niveau-System mit einem Verhältnis $g_2/g_1 = 1$.

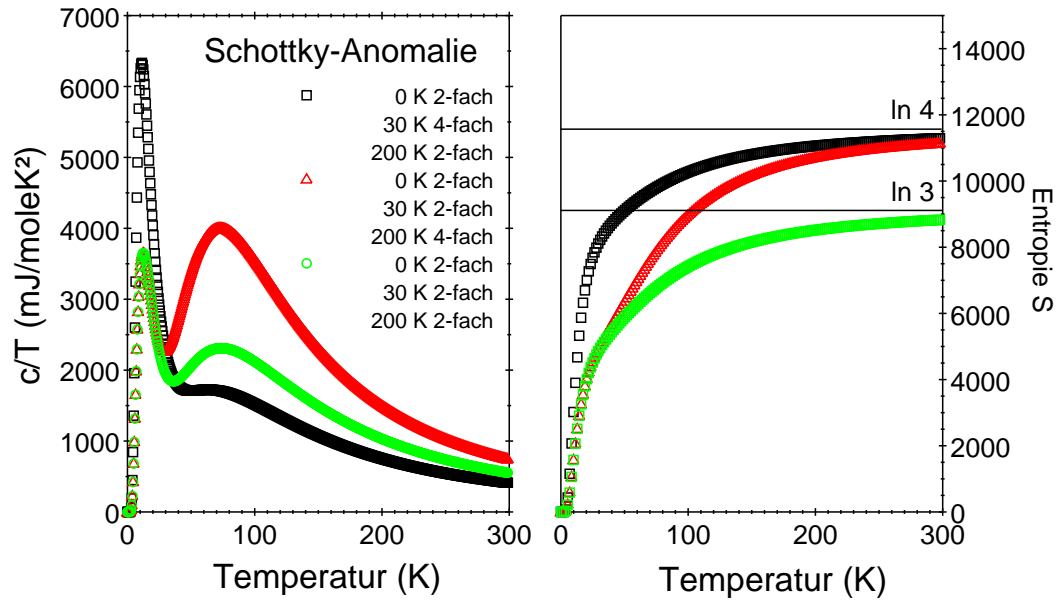


Abbildung 3.2: *Schottky-Anomalie für unterschiedliche Energieniveaus mit zugehöriger Entropie des Kristallfelds*

In der Praxis lassen die Messergebnisse der spezifischen Wärmekapazität nach Abzug des Phononen-Beitrags Rückschlüsse auf den Entropie-Beitrag durch die elektrischen und magnetischen Kristallfeld-Effekte und deren Energieschema zu.

3.2 Verdünnte Kondosysteme

Der Kondo-Effekt wurde erstmals im elektrischen Widerstand von Kupfer mit geringen Eisenverunreinigungen beobachtet, das zu tiefen Temperaturen nach Durchschreiten eines Minimums wieder einen logarithmischen Anstieg im Widerstand zeigte [Fra61]. Die Ursache hierfür sind geringe Verunreinigungen von magnetischen 3-d Übergangsmetallen im unmagnetischen Wirtsmetall. Dabei spalten die d-Niveaus des Wirtsmetalls durch die d-d-Austauschwechselwirkung auf und werden polari-

sirt. Durch die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen des Wirtsmetalls bilden sich durch eine s-d-Hybridisierung Hybridzustände aus, die die Ursache des Kondo-Effekts sind. Diese von der Spinrichtung abhängige Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronenspins \mathbf{s} am Ort \mathbf{r} und den lokalisierten Verunreinigungsspins \mathbf{S}_i am Ort \mathbf{R}_i wird beschrieben durch

$$H_{sd} = -J \mathbf{S}_i \mathbf{s} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3.31)$$

bzw. im Teilchenbild durch

$$H_{sd} = -J \sum_{kk'} \left\{ S_z (c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) + S_+ c_{k'\downarrow}^+ c_{k\uparrow} + S_- c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow} \right\} \quad (3.32)$$

mit den Spinzuständen $S_+ = S_x + iS_y$; $S_- = S_x - iS_y$ sowie den Erzeugungs-/Vernichtungs-Operatoren c_k^+ c_k

Im Teilchenbild führt diese Wechselwirkung zu einer elastischen Streuung der Leitungselektronen an den lokalisierten magnetischen Momenten. Durch Berechnung der Streuamplitude mit der Störungstheorie 2.Ordnung lässt sich der zu tiefen Temperaturen ansteigende Widerstandsbeitrag bestimmen. Der temperaturabhängige Kondowiderstand, bei dem nur Band-Elektronen der Energie $E_F \pm k_B T$ beteiligt sind, ergibt sich mit der Zustandsdichte $N(E_F)$, der Breite des Leitungsbandes und einem notwendigen cutoff-Parameter D zu

$$\rho_{\text{Kondo}}(T) \cong \rho_0 \left\{ 1 - 4 J N(E_F) \ln \frac{D}{k_B T} \right\} \quad (3.33)$$

$$\rho_{\text{Gesamt}}(T) = aT^5 + c\rho_0 + c\rho_1 \ln \frac{D}{k_B T} \quad (3.34)$$

hierbei ist aT^5 der Widerstand des Gitters, c ein Maß für die Konzentration der magnetischen Fremdatome und ρ_0 ein temperaturunabhängiger Restwiderstand. Die Kondo-Temperatur ist durch das charakteristische Minimum bei

$$T_{\text{Kondo}} = \left(\frac{c\rho_1}{5a} \right)^{1/5} \quad (3.35)$$

definiert. Durch diese Lösung des Kondo-Modells kann der reale Widerstandsverlauf gut beschrieben werden, lediglich die logarithmische Divergenz für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ist nicht physikalisch und weicht von der Realität ab. Dies rührt daher, dass die magnetischen Momente bei sehr tiefen Temperaturen mit den Leitungselektronen so stark wechselwirken, dass sie fast vollständig abgeschirmt werden und den Widerstand nicht weiter erhöhen. Erweiterte verbesserte Lösungsverfahren des Kondo-Modells, die diesen Aspekt berücksichtigen, vermeiden die logarithmische Divergenz zum Temperaturlimit [Enss00].

Vergleichbar zur Schottky-Anomalie und zur Kristallfeldaufspaltung kann durch thermische Besetzung des beim Kondo-Effekt durch Hybridisierung entstandene Energieschema (siehe Abbildung 3.3) ein markanter Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität entstehen. Im Jahr 1975 konnten Schotte & Schotte [Scho75] unter Annah-

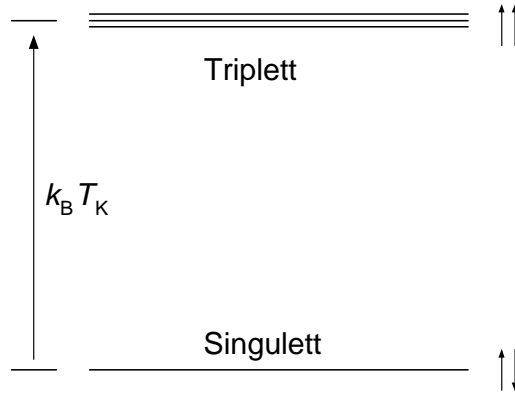


Abbildung 3.3: *Energiezustände im Kondosystem durch Hybridisierung von lokalen und nicht lokalisierten Zuständen*

me einer lorentzverteilten Zustandsdichte näherungsweise die spezifische Wärmekapazität des Kondo-Systems berechnen. Dabei ist die Breite Δ der Verteilung in der Größenordnung der Kondo-Energie $k_B T_K$

$$C_{\text{Kondo}} = \frac{2S\Delta}{\pi T} - 2k_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(\Delta + ig\mu_B H)^2}{(2\pi k_B T)^2} \left((2S+1)^2 \Psi' \left(1 + \frac{\Delta + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} (2S+1) \right) - \Psi' \left(1 + \frac{\Delta + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} \right) \right) \right\} \quad (3.36)$$

wobei Ψ' die Ableitung der Digammafunktion ist. Mit Spin $S=1/2$ und Abwesenheit von externen Magnetfeldern $H=0$ vereinfacht sich der Ausdruck für die spezifische Wärmekapazität zu

$$C_{\text{Kondo}} = k_B \frac{\Delta}{\pi k_B T} \left(1 - \frac{\Delta}{2\pi k_B T} \Psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta}{2\pi k_B T} \right) \right) \quad (3.37)$$

Für die Entropie S erhält man hieraus durch Integration

$$S_{\text{Kondo}} = \int_0^\infty \frac{C_{\text{Kondo}}}{T} dT' = k_B \ln 2 \quad (3.38)$$

Dies entspricht demselben Wert, den man für die einfache Schottky-Anomalie erhält. Diese Berechnungen konnten als erstes mit den Ergebnissen von magnetischen Eisenverunreinigungen in Silber bestätigt werden. Von besonderer Bedeutung für die Erklärung der Schwere-Fermionen-Systeme ist jedoch die Übertragung dieser Ergebnisse auf Verbindungen mit 4f- oder 5f-Orbitalen.

3.3 Kondo-Gitter

Die von Schotte & Schotte gefundenen Erkenntnisse der Spezifischen Wärmekapazität basierten auf geringen magnetischen Verunreinigungen von 3d-Elementen im unmagnetischen Wirtsmetall. Wird in diesen Systemen die Konzentration der magnetischen Verunreinigungen erhöht, sodass sie im Kristallgitter periodisch angeordnet sind, tritt meist langreichweitige magnetische Ordnung auf. Dies liegt an der relativ großen räumlichen Ausdehnung der 3d-Orbitale, die zu einer Überlappung und damit zur magnetischen Ordnung führen (Abbildung 3.4).

Im Gegensatz zu den 3d-Elementen besitzen 4f-Valenzorbitale eine kleine Ausdehnung gegenüber den 4s-Orbitalen der Leitungselektronen, sodass es keine direkte Überlappung und Wechselwirkung der 4f-Elektronen zwischen benachbarten Atomen gibt. Nachdem die Zustände der 4f-Elektronen erhalten bleiben, ist es möglich, diese 4f-Elemente in ein Kristallgitter einzubauen, ohne dass durch direkte Wechselwirkungen der Kondo-Effekt zerstört wird. Es entsteht ein konzentriertes Kondosystem, das allgemein auch als "Kondo-Gitter" bezeichnet wird. Dieser kollektive Kondo-Effekt steht im Wettbewerb mit der indirekten RKKY-Wechselwirkung, durch die er auch unterdrückt werden kann, worauf im Weiteren noch eingegangen wird. Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, die Erkenntnisse für die spezi-

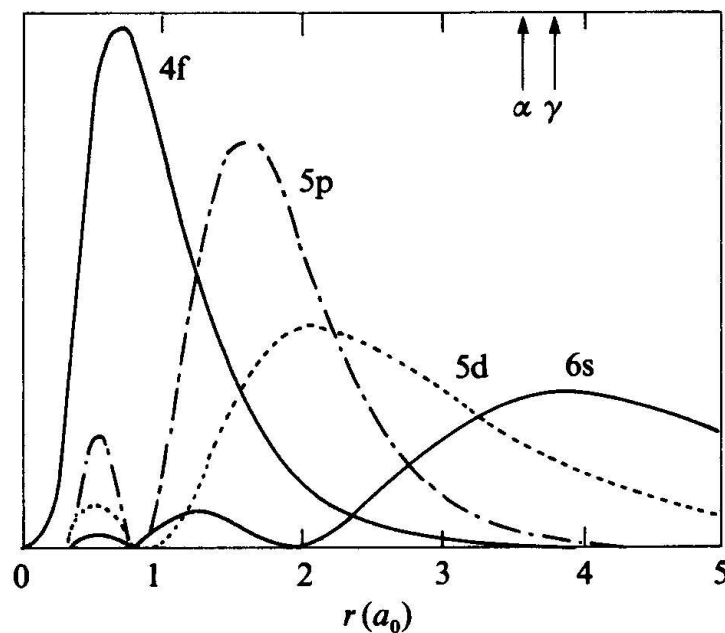


Abbildung 3.4: Darstellung der räumlichen Ausdehnung über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der unterschiedlichen Elektronen-Orbitale in Abhängigkeit vom radialen Abstand zum Atomkern. Deutlich zu erkennen ist die starke Lokalisierung der f-Elektronen [Hew93].

fische Wärmekapazität aus den verdünnten Kondosystemen auf das Kondo-Gitter zu übertragen. Für Temperaturen größer T_{Kondo}^* , der charakteristischen Temperatur des Kondo-Gitters, können die magnetischen Streuzentren als unabhängig voneinander betrachtet werden und die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen entsprechen denen von verdünnten Kondosystemen. Jedoch bei Temperaturen kleiner T_{Kondo}^* treten Unterschiede zu verdünnten Kondosystemen auf. Wie bereits schon beim Kondowiderstand erwähnt, werden die magnetischen Momente bei tiefen Temperaturen ($T < T_{\text{Kondo}}$) durch die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen abgeschirmt. Dieser Effekt und die periodische Anordnung der Momente im Kristallgitter führen dazu, dass die Leitungselektronen im Kristallgitter Blochwellen ausbilden und sich nicht das Widerstandsverhalten von magnetischen Verunreinigungen wie in verdünnten Kondo-Systemen zeigt, sondern nach Überschreiten eines Maximums bei der charakteristischen Temperatur T^* sich $\rho \propto T^2$ für $T \rightarrow 0$ K verhält. Gleichzeitig bewirkt diese starke Korrelation einen Anstieg der effektiven Masse der Leitungselektronen, welcher sich im Anstieg der spezifischen Wärmekapazität in Schwere-Fermionen-Systemen widerspiegelt. Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität wird im Coqblin-Schrieffer-Modell gelöst.

3.4 Coqblin-Schrieffer-Modell

Weiterführend zur Näherung von Schotte & Schotte wurden von Rajan die exakten thermodynamischen Gleichungen des Coqblin-Schrieffer-Modells gelöst [Raj83] [Tsve83].

Das Coqblin-Schrieffer-Modell beschreibt eine lokale magnetische Verunreinigung mit dem Gesamtdrehmoment \mathbf{J} , die in einem metallischem Wirtsgitter mit den freien Leitungselektronen wechselwirkt. Dabei berücksichtigt das Coqblin-Schrieffer-Modell auch das von der magnetischen Verunreinigung vermittelte Wechseln der Elektronen zwischen den unterschiedlichen Eigenzuständen des Gesamtdrehimpul-

ses.

Bei der Beschreibung der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Verunreinigungsatomen spielen lediglich Elektronen mit dem Gesamt-Spin-Zustand \mathbf{J} eine Rolle. Zur Lösung des Coqblin-Schrieffer Hamiltonians wurde von Rajan ein Bethe-Ansatz verwendet, der für die freie Energie der magnetischen Verunreinigungsmonente unter der Bedingung $T, H \ll T_0$

$$U_{\text{impurity}} = -\frac{(n-1)\pi T}{12T_0} - \frac{n(n^2-1)\mu^2 H^2}{48k_B T_0} \quad (3.39)$$

als Lösung ergibt, mit dem Entartungsgrad $n = 2J + 1$ des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} . Hierbei skaliert die freie Energie U_{impurity} mit der charakteristischen Temperatur $T_0 \propto T_K$. Ohne externes Magnetfeld H ergibt sich hieraus für die spezifische Wärmekapazität der Grenzwert für $T \rightarrow 0$ K mit

$$\frac{C(T \rightarrow 0K)}{T} = \gamma = \frac{(n-1)\pi k_B}{6T_0} = \left(\frac{n}{n-1}\right)^{-1} \frac{n\pi k_B}{6T_0} \quad (3.40)$$

Für die magnetischen Spins von $J = \frac{1}{2}$ bis $J = \frac{7}{2}$ ohne äußeres Feld zeigt sich der typische Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität, wie er bereits aus dem Kondo-Modell bekannt ist (Abbildung 3.5). Für $J = \frac{1}{2}$ entsprechen die von Rajan gefundenen Lösungen dem Kondo-Modell ($T_K = 1.29 T_0$). Das Ergebnis von Gleichung 3.40 unterscheidet sich lediglich durch den Faktor $n / n - 1$ von dem für ein Fermi-Flüssigkeitsmodell ohne Wechselwirkung zu Verunreinigungen erwarteten Wert. Für den Entropiebeitrag aus dem Kondo-Effekt in Abhängigkeit von dem Gesamtdrehimpuls ergibt sich aus den Berechnungen von Rajan

$$S = R \ln(2J + 1) \quad (3.41)$$

Mit dieser Lösung können magnetische Verunreinigungen wie z.B. von Ce-Ionen

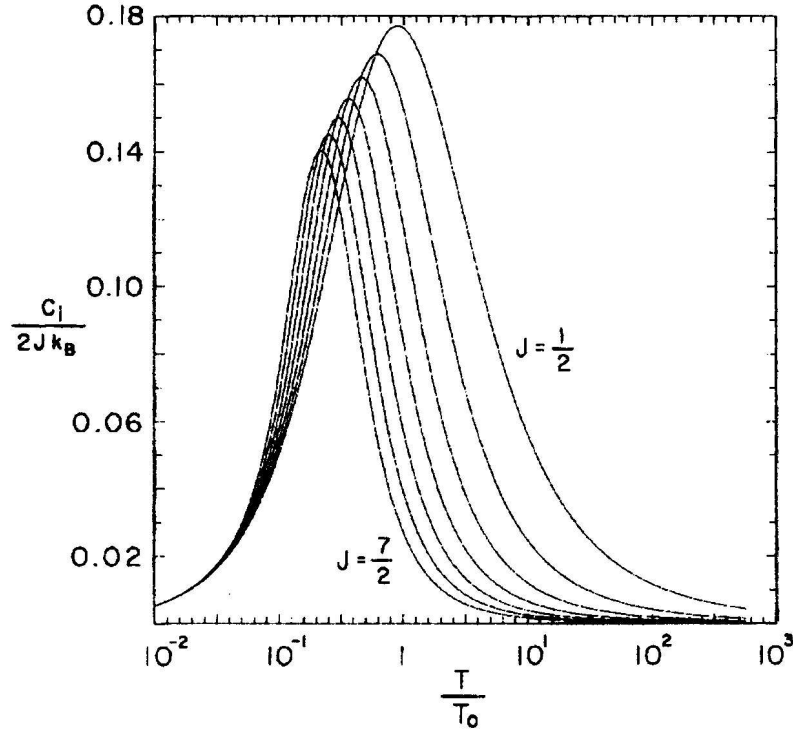


Abbildung 3.5: Spezifische Wärmekapazität für unterschiedliche Gesamtdrehimpulszahlen $J = \frac{1}{2} \dots \frac{7}{2}$ normiert auf $(n-1)k_B$ nach Rajan [Raj83].

mit einem Gesamtdrehimpuls von $J = \frac{5}{2}$ und Ytterbium-Inonen mit $J = \frac{7}{2}$ gut beschrieben werden.

3.5 Kondo-Effekt bei Anwesenheit von Kristallfeldern

Bisher wurde der Einfluss und Beitrag von Kristallfeldaufspaltungen und dem Kondo-Effekt zur spezifischen Wärmekapazität jeweils separat betrachtet. Es ist jedoch auch möglich, dass sich der Kondo-Effekt und die Kristallfeldaufspaltung gegenseitig beeinflussen. Dies hängt vor allem von den Energiedifferenzen der Kristallfeldaufspaltung im Verhältnis zum Energiezustand des Kondo-Effekts ab, der in der Größenordnung von $k_B T_{\text{Kondo}}$ liegt.

Von Desgranges und Rasul wurde die spezifische Wärmekapazität des Kondo-Effekts im Rahmen eines Coqblin-Schrieffer-Modells und unter dem Einfluss einer Kristallfeldaufspaltung berechnet. Dabei basieren die Berechnungen auf der Annahme eines Ce^{3+} -Ions mit Gesamtdrehimpuls $J = \frac{5}{2}$ und sechsfacher Entartung in einer nicht kubischen Kristallfeldumgebung (Abbildung 3.6).

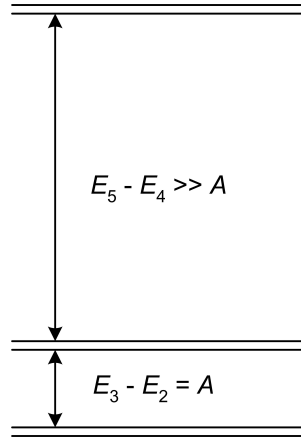


Abbildung 3.6: Kristallfeldaufspaltung eines Ce^{3+} Ions unter dem Einfluss eines nicht-kubischen Feldes in drei Doublets Ref. [Desg85].

Dabei spaltet das Kristallfeld in drei Doublets auf, mit zwei tiefliegenden Doublets und einem energetisch weit entfernten Doublet.

Grundlage dieses Modells ist die Bedingung $E_5 - E_4 \gg A$, weil hierdurch nur die beiden tiefen Doublets zusammen mit dem Kondobeitrag berücksichtigt werden müssen und sich das Problem auf ein Ionisches-Quartett ($n=4$) reduziert. Von Degranges und Rasul wurde unter den beschriebenen Randbedingungen mit Hilfe eines Bethe-Ansatzes eine numerische Lösung dieses Coqblin-Schrieffer Hamiltonians gefunden.

In Abbildung 3.7 wird der magnetische Beitrag des Cer-Ions aus dem durch die Kristallfeldaufspaltung modifizierten Kondobeitrag in Einheiten von k_B gezeigt. Dabei ist als Schar-Parameter das Verhältnis der Energiedifferenz A aus der Kristall-

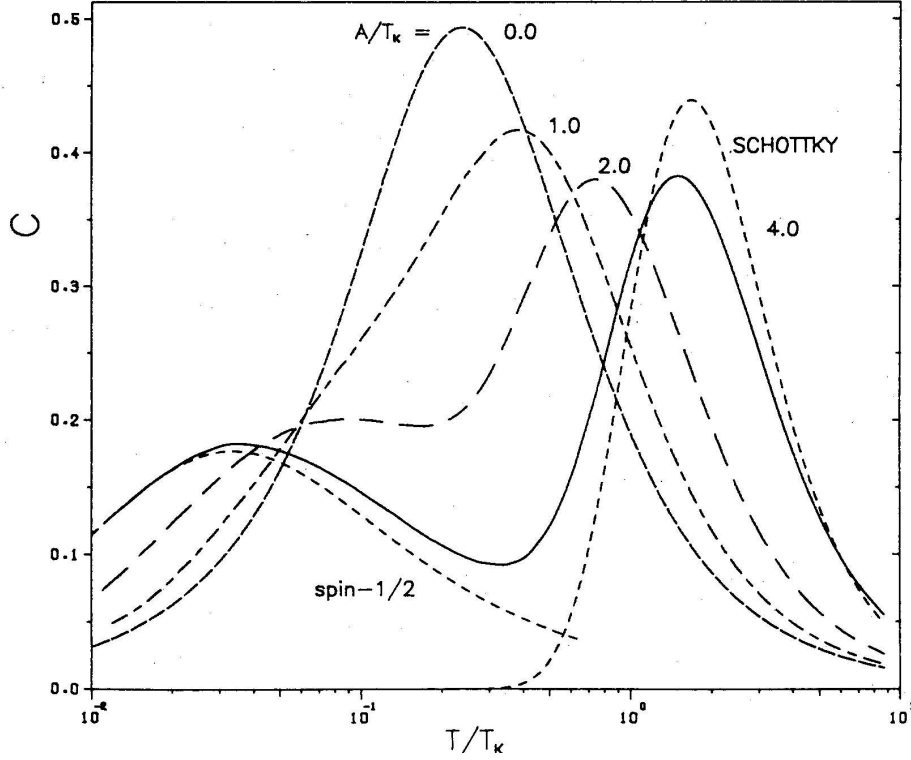


Abbildung 3.7: Spezifische Wärmekapazität in Einheiten von k_B für den Kondo-Effekt unter dem Einfluss einer Kristallfeldaufspaltung für Werte von $A/T_{\text{Kondo}}=0,1,2,4$. Feingestrichelt ist die für $A/T_{\text{Kondo}}=4$ korrespondierende Schottky-Anomalie und eine $\text{Spin}=\frac{1}{2}$ Kondokurve gezeigt [Desg85].

feldaufspaltung und der Kondotemperatur T_{Kondo} gewählt worden. Ist keine Kristallfeldaufspaltung vorhanden, wird nur ein Peak ausgebildet und es wird dasselbe Ergebnis wie von Rajan für ein Kondo-System mit Gesamtdrehimpuls $J = \frac{5}{2}$ gefunden. Wird aber das Verhältnis A/T_{Kondo} größer, bildet sich vom Maximum zu tieferen Temperaturen hin eine Schulter aus, bei $A/T_{\text{Kondo}}=4$ sind deutlich zwei getrennte Maxima erkennbar. Als fein gestrichelte Linie ist die reine Kondo-Anomalie eines $J = \frac{1}{2}$ Systems ohne Kristallfeldeinfluss sowie die zur Energie A korrespondierende Schottky-Anomalie ohne Kondo-Einfluss dargestellt. Hierbei ist sehr gut

zu sehen, dass bei der starken Wechselwirkung zwischen Kondo- und Kristallfeld-Effekten mit $A/T_{\text{Kondo}}=4$ im Modell von Desgranges das erste Maximum zu tieferen Temperaturen hin verschoben ist und einen sehr viel kleineren Wert im Vergleich zum reinen $J = \frac{5}{2}$ Kondo-Maximum aufweist, ja fast schon einem $J = \frac{1}{2}$ Kondo-Maximum entspricht. Für das zweite Maximum ist zu erkennen, dass ebenfalls nicht der Wert der korrespondierenden Schottky-Anomalie erreicht wird und das Maximum wieder zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die magnetischen Beiträge zur spezifischen Wärmekapazität aus dem Kondo-Effekt und Kristallfeldaufspaltung nicht einfach addiert werden können, da sie sich gegenseitig sehr stark beeinflussen können.

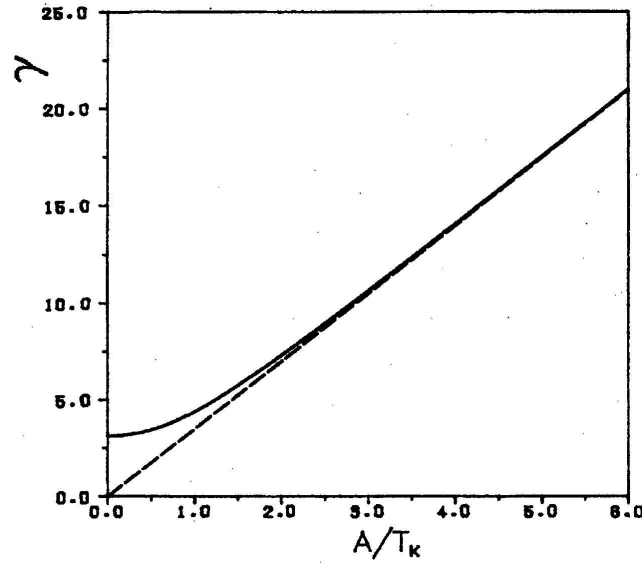


Abbildung 3.8: Das Tieftemperatur Limit für γ von C/T in Einheiten von k_B / T_{Kondo} als universelle Funktion von A/T_{Kondo} für ein $J = \frac{5}{2}$ System nach Ref. [Desg85].

Unter der Bedingung fehlender äußerer Magnetfelder und $A/T_{\text{Kondo}} = 0$ erhält man für das Tieftemperatur-Limit von γ

$$\frac{C(T \rightarrow 0K)}{T} = \gamma = \frac{(n-1)\pi k_B}{3T_{\text{Kondo}}} \quad (3.42)$$

Dies entspricht dem Ergebnis von Rajan, wobei zu beachten ist, dass das T_0 von Rajan $\frac{1}{2} T_{\text{Kondo}}$ entspricht.

Es lässt sich aber auch eine universelle Kurve für das Tieftemperaturlimit von γ als Funktion von A/T_{Kondo} aufstellen. In Abbildung 3.8 ist das Tieftemperaturlimit von γ für ein $J = \frac{5}{2}$ System in Einheiten von k_B/T_{Kondo} dargestellt. Diese Darstellung zeigt außerdem sehr deutlich, wie stark γ bei tiefen Temperaturen in einem Kondo-Gitter durch den Einfluss von Kristallfeldaufspaltungen erhöht werden kann. Für experimentelle Messergebnisse ist Abbildung 3.8 sehr hilfreich, um aus den Tieftemperaturdaten den Einfluss von Kristallfeldaufspaltungen auf die Kondo-Physik in den untersuchten Systemen abzuschätzen.

3.6 RKKY-Wechselwirkung

Wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, ist es möglich, 4f- oder 5f-Elemente mit einem magnetischen Moment in ein unmagnetisches Wirtsgitter periodisch einzubauen, ohne dass die magnetischen Momente durch Überlappung der f-Orbitale direkt miteinander wechselwirken. Im Kondo-Gitter wechselwirken die Spins der freien Elektronen an den magnetischen Momenten derart, dass sie bei tiefen Temperaturen $T < T_{\text{Kondo}}$ vollkommen abgeschirmt werden. Durch die polarisierten Leitungselektronen ist es aber auch möglich, dass sich eine indirekte Wechselwirkung, die "RKKY-Wechselwirkung" (nach M.A.Rudermann, C.Kittel, T.Kasuya, K.Yosida) ausbildet [Kop89]. Die durch die Leitungselektronen vermittelte Austauschenergie zwischen den magnetischen Ionen lässt sich durch den Hamilton-Operator [Gig93]

$$H_{\text{RKKY}} = - \sum_{i,j,i \neq j} J_{ij}^{\text{RKKY}} \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j \quad (3.43)$$

beschreiben. Aus dem Hamilton-Operator lässt sich durch Fouriertransformation für die räumliche Ausdehnung der RKKY-Wechselwirkung ein oszillierender Term, die RKKY-Funktion (oder auch Friedel-Oszillationen)[Nol86]

$$F(x) = x^{-4}(x \cos x - \sin x) \quad (3.44)$$

ableiten. Durch diese indirekte RKKY-Wechselwirkung können sich die einzelnen magnetischen Momente ausrichten und magnetische Ordnung entsteht. Je nach Abstand der einzelnen Momente ist sowohl eine antiferromagnetische als auch ferromagnetische Ordnung möglich. Durch die Ausbildung von magnetischer Ordnung wird der Kondo-Effekt unterdrückt. Bei der RKKY- und Kondo-Wechselwirkung handelt

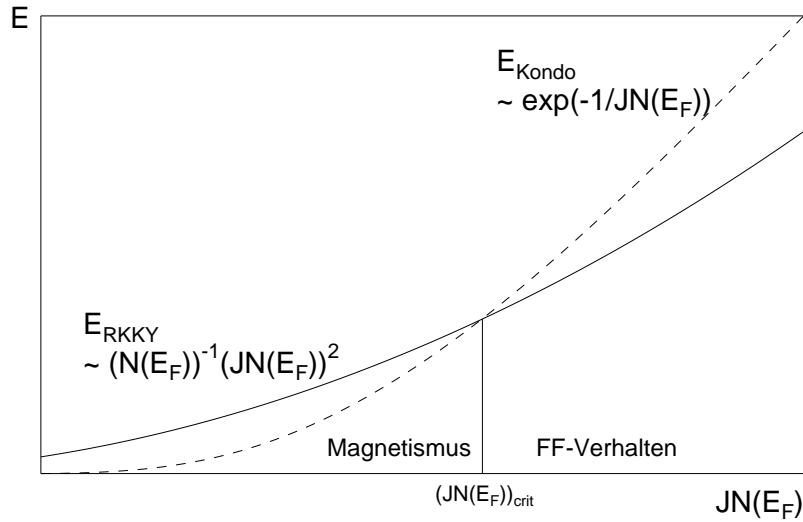


Abbildung 3.9: Vergleich der Kondo-Wechselwirkungs-Energie (gestrichelt) mit der RKKY-Wechselwirkungs-Energie. Für kleine $JN(E_F)$ dominiert die RKKY-Wechselwirkung und antiferromagnetische Ordnung stellt sich ein. Abbildung nach Ref. [Doni77, Körn01].

es sich um zwei konkurrierende Effekte, deren Stärke für die RKKY-Wechselwirkung

$$T_{\text{RKKY}} \propto |JN(E_F)|^2 \quad (3.45)$$

folgt, während die Kondo-Wechselwirkung eine exponentielle Abhängigkeit zeigt

$$T_K \propto e^{\frac{-1}{JN(E_F)}} \quad (3.46)$$

Hierdurch wird bestimmt, ob in Verbindungen sich langreichweitige magnetische Ordnung einstellt oder bei tiefen Temperaturen ein magnetisch kompensierter Grundzustand möglich ist. In dem Bereich, wo T_{Kondo} in derselben Größenordnung von T_{RKKY} ist, können sowohl der Kondo-Effekt als auch magnetische Ordnung nebeneinander existieren, wobei sie miteinander konkurrieren. Durch eine ähnliche Stärke der Kondo- und RKKY-Wechselwirkung (Abbildung 3.9) resultieren in diesem Bereich sehr komplizierte magnetische Strukturen, die auch zum später diskutierten Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten führen können.

3.7 Fermi-Flüssigkeitsmodell

Bevor später die Eigenschaften und Mechanismen bei Nicht-Fermi-Flüssigkeiten diskutiert werden, soll als Ausgangsbasis das Fermi-Flüssigkeitsmodell skizziert werden.

Aus dem Sommerfeld-Modell des freien Elektronengases ("Fermi-Gas"), dem ein Einteilchenbild unabhängiger Elektronen, die der Fermi-Statistik gehorchen, zu Grunde liegt, entwickelte Landau [Land57] das Fermi-Flüssigkeitsmodell. Um die physikalischen Unzulänglichkeiten des Fermi-Gas-Modells in der Beschreibung realer Metalle zu beseitigen, lässt Landau Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Fermionen zu. Wird vom nichtwechselwirkenden Fermi-Gas-System adiabatisch die Wechselwirkung eingeschaltet, entsteht dabei eine Eins-zu-Eins-Korrespondenz zwischen den Einteilchenanregungen des nichtwechselwirkenden und denen des wechselwirkenden Systems. Durch das Einschalten der Wechselwirkung werden die Energieniveaus des wechselwirkenden Systems nicht grundlegend verändert, insbesondere die Quantenzahlen bleiben dieselben. Jedoch beschreiben die Quantenzahlen nicht mehr einzelne Elektronen, sondern stehen für Anregungen, die als "Quasiteilchen" bezeichnet

werden. Diesen Quasiteilchen wird eine effektive Masse zugeordnet, die nicht der Masse freier Elektronen entspricht. Die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Elektronen des Kristallgitters wird insgesamt durch die Landau-Parameter und die Einführung einer renormierten effektiven Masse m^* für die Quasiteilchen beschrieben. In Schwere-Fermionen-Systemen können dabei effektive Massen m^* in der Größenordnung des 100 - 1000fachen der Ruhe-Elektronenmasse m_e auftreten. Aber auch auf diese Systeme ist das Fermi-Flüssigkeitsmodell anwendbar.

Durch die Einführung der Wechselwirkungsfunktion der Quasipartikel f von Landau, die mit den so genannten Landau-Parametern F_1^S und F_0^a verknüpft ist, ergibt sich für die modifizierte effektive Masse [Schof99]

$$m^* = m_e \left(1 + \frac{F_1^S}{3} \right) \quad (3.47)$$

Für die spezifische Wärmekapazität, die magnetische Suszeptibilität und den elektrischen Widerstand leitet sich folgendes Verhalten für tiefe Temperaturen ab

$$C|_{T \rightarrow 0} = \frac{m^*}{m} \gamma T \quad (3.48)$$

$$\chi|_{T \rightarrow 0} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{1 + F_0^a} \chi_0 \quad (3.49)$$

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad \text{mit} \quad A \propto (m^*)^2 \quad (3.50)$$

Für das Tieftemperatur-Limit sind für Fermi-Flüssigkeits-Systeme folgende Beziehungen

$$C/T = \text{const.}$$

$$\chi = \text{const.} \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 \quad (3.51)$$

charakteristisch. Ein weiteres Charakteristikum ist ein Wilson-Verhältnis

$$\gamma_0 / \chi_0 > 1 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0.$$

3.8 Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten

Viele untersuchte Schwere-Fermionen-Systeme lassen sich gut mit dem Fermi-Flüssigkeitsverhalten beschreiben [Stew84, Grew91]. Die Entdeckung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in $Y_{0.8}U_2Pd_3$ [Andr91, Seam91], das für tiefe Temperaturen starke Abweichungen von dem erwarteten Fermi-Flüssigkeitsverhalten zeigte, führte zu einer neuen Klasse innerhalb der Schwere-Fermionen-Systeme, den "Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systemen" [Stew01]. Mit der Zeit wurden weitere Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme gefunden, wie z.B. $CePd_2Si_2$ [Gri84], UCu_4Pd [Andr93], $CeCu_{6-x}Au_x$ [Löhn96] und $CeNi_9Ge_4$ [Mich04].

Charakteristisch für die gefundenen Abweichungen wird bei Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systemen für tiefe Temperaturen oft folgendes Verhalten beobachtet [Löhn95]

$$\frac{C}{T} \propto \ln \frac{T}{T_0} \quad \text{oder} \quad \frac{C}{T} = \gamma_0 - a\sqrt{T} \quad \text{oder} \quad \frac{C}{T} \propto T^{-1+\lambda} \quad (\lambda < 1) \quad (3.52)$$

$$\chi \propto \ln \frac{T}{T_0} \quad \text{oder} \quad \chi \propto T^{-\eta} \quad (0 < \eta < 1) \quad (3.53)$$

$$\rho = \rho_0 + cT^\alpha \quad (1 \leq \alpha \leq 1.5) \quad (3.54)$$

Eine Haupteigenschaft beim Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten ist die Divergenz von C/T für tiefe Temperaturen. Im Bild des Fermi-Flüssigkeitsmodells würde ein temperaturabhängiges γ eine divergierende Zustandsdichte an der Fermi-Kante nach sich ziehen, weshalb das Fermi-Flüssigkeitsmodell für die Beschreibung solcher Systeme ausscheidet.

Bis heute fehlt ein einheitliches theoretisches Modell, das das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten allgemein beschreiben kann. Es sind jedoch einige Modelle vorgeschlagen worden, die für unterschiedliche Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme gut die beobachteten Eigenschaften beschreiben. Die relevanten Modelle lassen sich dabei

prinzipiell in zwei Gruppen einteilen, die eine, die auf einem Einzelionen-Effekt beruht und die zweite Gruppe, die sich auf kollektive Effekte gründet (Tabelle 3.1).

	Ordnung	Unordnung
Einzelionen-Effekte	Mehrkanal-Kondo-Effekt	Verteilung der Kondotemperatur
Kollektive-Effekte	Quantenphasenübergänge	Griffith-Phasen

Tabelle 3.1: *Unterschiedliche Nicht-Fermiflüssigkeitsmodelle sortiert nach ihren Eigenschaften.*

3.9 Mehrkanal-Kondo-Effekt

Nachdem für die Erklärung der Eigenschaften von Schwere-Fermionen-Systemen das Fermi-Flüssigkeitsmodell unter Einbeziehung der Kondo-Physik sowohl mit als auch ohne Kristallfeldeinfluss sehr erfolgreich ist, lag es nahe, auf diesen Grundlagen aufzubauen. Nozières und Bladin [Nozi80] diskutierten als erste die Möglichkeit eines Mehrkanal-Kondo-Effektes. Ausgehend vom Einkanal-Kondo-Effekt, bei dem der Spin einer magnetischen Verunreinigung im unmagnetischen Kristallgitter mit den Leitungselektronen wechselwirkt, postulierten sie aufgrund von orbitalen Freiheitsgraden die Möglichkeit, dass mehrere Kanäle von Leitungselektronen wechselwirken. In diesem Zusammenhang muss beachtet werden, dass alle bekannten Lösungen (conformal field theory, Bethe-Ansatz Methode, Methode der Renormalisierungsruppen etc.) des einfachen Kondo-Effekts auf einer Abbildung eines effektiv eindimensionalen Problems beruhen. Dies folgt aus der Tatsache, dass im Kondo-Hamilton-Operator nur die s-Partialwellen mit planaren Zuständen an die Verunreinigung koppeln.

Um das Ankoppeln mehrerer Leitungselektronen-Kanäle zu berücksichtigen, muss der bekannte Kondo-Hamilton-Operator nur geringfügig erweitert werden, indem für

jeden weiteren Kanal zusätzlich ein identischer Leitungselektronen-Band-Ansatz addiert wird. Der Hamilton-Operator für ein n -Kanal-Kondo-Modell für eine willkürliche Anzahl von orbitalen Kanälen ist dann

$$H_K = \sum_{k,m,\sigma} E_k c_{km\sigma}^+ c_{km\sigma} + J \sum_{k,k',m,\sigma,\sigma'} \hat{S} \cdot c_{km\sigma}^+ \sigma_{\sigma\sigma'} c_{k'm\sigma'} \quad (3.55)$$

wobei \hat{S} die Spinoperatoren der magnetischen Verunreinigungen bezeichnen. J steht für die Austausch-Wechselwirkungen, σ für Pauli-Matrizen und m durchläuft die n -orbitalen Kanäle. Zu beachten ist, dass die unterschiedlichen orbitalen Kanäle nicht unabhängig voneinander sind, sondern vielmehr stark mit der Verunreinigung korrelieren und einen orbitalen Singulett-Zustand bilden. Die Leitungselektronen werden zu einem gemeinsamen Spin $s_e = n/2$ zusammengefasst, welcher die Verunreinigung kompensiert. Der Verunreinigungsspin S und die Anzahl der n -Kanäle können als voneinander unabhängige Parameter betrachtet werden. Generell sind hierbei drei Fälle möglich:

- $n=2S$: Die Anzahl n der Leitungselektronen-Kanäle ist genau ausreichend, um den magnetischen Verunreinigungsspin in ein Singulett zu kompensieren. Dies führt zu dem bekannten Fermi-Flüssigkeitsverhalten (1-Kanal-Kondo-Effekt).
- $n<2S$: Der magnetische Verunreinigungsspin ist nur teilweise kompensiert, da es nicht genügend Leitungselektronen-Kanäle gibt, um einen Singulett-Grundzustand hervorzubringen. Dies hinterlässt bei tiefen Temperaturen eine effektive Spinentartung von $2S + 1 - n$. Für hohe Temperaturen ergibt sich eine Entropie von $\ln(2S + 1)$. In der spezifischen Wärmekapazität wird bei $T \approx T_{\text{Kondo}}$ ein Kondo-Maximum beobachtet, für schwache äußere Magnetfelder $H \ll T_{\text{Kondo}}$ entsteht zusätzlich ein Schottky-Maximum.
- $n>2S$: Die Anzahl der Kanäle ist größer als zur Kompensation des magnetischen Verunreinigungsspins notwendig, man spricht von einer Überkompensation. Dies führt zu einem kritischen Verhalten bei tiefen Temperaturen.

Von besonderer Bedeutung ist der durch $S=1/2$ und $n=2$ definierte "Zwei-Kanal-Kondo-Effekt". Für die Ausbildung eines Zwei-Kanal-Kondo-Effekts sind zwei Hauptvoraussetzungen notwendig: (i) Die Existenz eines lokalen Zwei-Niveau-Systems, das einen Verunreinigungs-Pseudospin $S=1/2$ besitzt. (ii) Lokale Symmetriebedingungen, die eine zweifache Entartung der Leitungselektronen-Zustände ermöglichen, die an die Verunreinigung koppeln.

Bei den bis heute bekannten Schwere-Fermionen-Systemen, die Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten zeigen, handelt es sich überwiegend um Verbindungen, die auf Cer oder Uran aufbauen. Bild 3.8 zeigt, wie sich unter dem Einfluss von Kristallfeldern für diese Ionen ein lokales Zwei- bzw. Vier-Niveau-System bildet.

In Metallen liegt Cer meist als Ce^{3+} Ion vor, und der dominierende Grundzustand ist die $4f^1 5d^1 6s^2$ Konfiguration. Ein freies Ce^{3+} Ion würde nach den Hundschen Regeln ein Grundzustands-Moment mit $J = \frac{5}{2}$ ausbilden. In einer kubischen Kristallfeldumgebung wird die sechsfache Entartung aufgehoben und das $J = \frac{5}{2}$ Multiplett spaltet in ein Dublett und Quartett auf, die üblicherweise mit Γ_7 und Γ_8 bezeichnet werden. Dies beschreibt das Szenario, wenn das externe Potenzial in der kubischen Symmetrie von benachbarten Ce Ionen herrührt. In der Praxis ist auch durch Hybridisierung mit umgebenden Liganden aufgrund der Störungstheorie 2. Ordnung ein merklicher Beitrag zur Aufspaltung möglich.

Uran kann in metallischen Bindungen sowohl dreiwertig als auch vierwertig vorliegen; für die Betrachtungen hier sei angenommen, dass Uran in der Oxidationsstufe $+\text{IV}$ vorliegt. Als freies U^{4+} würde sich ein Grundzustands-Moment mit $J = 4$ ausbilden. In einer kubischen Kristallfeldumgebung wird die neunfache Entartung aufgehoben und das $J = 4$ Multiplett spaltet in ein Dublett Γ_3 , zwei magnetische Triplets Γ_4, Γ_5 und ein Singulett Γ_1 auf.

Das Γ_7 Dublett für Ce und Γ_3 für U weist jeweils die geringste Energie auf und bildet den Grundzustand im n-Kanal-Kondo-Modell. In Uran-Systemen ist auch der angeregte Γ_4 Zustand von Bedeutung, da von ihm eine Schottky-Anomalie in

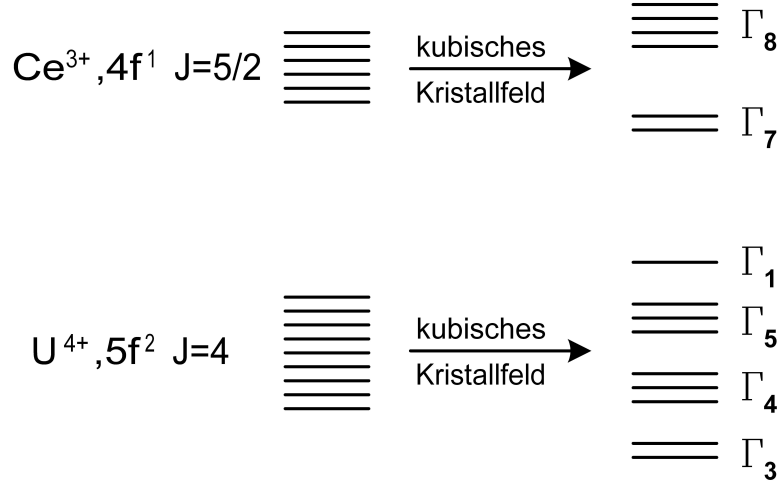


Abbildung 3.10: *Kristallfeld Aufspaltung von Ce^{3+} - und U^{4+} -Ionen in einer kubischen Symmetrie. Cer zeigt die Aufhebung einer sechsfachen Entartung in ein Dublett und ein Quartett; Uran die Aufhebung einer neunfachen Entartung in ein Dublett, zwei magnetische Triplets und ein Singulett. Ref. [Cox96].*

der Spezifischen Wärmekapazität ausgeht und durch vom Magnetfeld vermittelte Kopplung zwischen dem Γ_4 und Γ_3 Zustand eine van-Vleck-Suszeptibilität entsteht [Sacr89].

Wie schon beschrieben, basiert der Kondo-Effekt auf der Wechselwirkung (Hybridisierung) der f-Zustände mit den Leitungselektronen (Kap 3.3). Damit Leitungselektronen mit den f-Elektronen hybridisieren können, müssen sie in einem Partialwellen-Zustand $J = \frac{5}{2}$ oder $J = \frac{7}{2}$ vorliegen. Durch quantenmechanische Folgerungen dieser Voraussetzungen erhält man als Ergebnis, dass sowohl degenerierte "gestreckte" als auch "gestauchte" Orbitale in gleicher Weise die magnetischen Momente der Ce^{3+} Ionen abschirmen [Cox96]. Im physikalischen Bild stellen die in der kubischen Symmetrie degenerierten Orbitale die einzelnen Kanäle des n-Kanal-Kondo-Effekts dar (Abbildung 3.11).

Aus allen oben genannten Randbedingungen können quantenmechanisch durch Bethe-Ansatz und numerische Methoden die Größen wie spezifische Wärmekapazität, Suszeptibilität und spezifischer Widerstand abgeleitet werden

$$C \propto \ln \frac{T}{T_{\text{Kondo}}} \quad (3.56)$$

$$\chi \propto \ln \frac{T}{T_{\text{Kondo}}} \quad (3.57)$$

$$\rho \propto \rho_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{Kondo}}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.58)$$

Trotz umfangreicher Bemühungen wurde bis heute keine Verbindung gefunden, in welcher der Mehrkanal-Kondo-Effekt eindeutig nachgewiesen werden konnte; diskutiert werden in diesem Zusammenhang hauptsächlich $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$, $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{2.2}\text{Si}_2$.

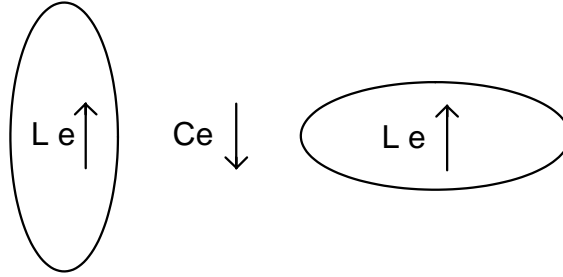


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung "gestreckter" und "gestauchter" Leitungselektronen-Orbitale, die das magnetische Moment des Ce-Ions abschirmen. siehe Ref. [Cox96].

3.10 Kondo-Disorder-Modell

Eine weitere Erklärung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten versucht das auf Unordnung basierende Kondo-Disorder-Modell zu liefern. Ausgehend davon, dass in einer Verbindung große Unordnung der magnetischen Verunreinigungsatome besteht,

kann es eine Verteilung der Kondo-Temperatur T_K geben. In geordneten Systemen werden die magnetischen Verunreinigungsspins zum Beispiel mit Spin $S=1/2$ alle einzeln antiferromagnetisch an die Leitungselektronen gekoppelt. Wird ein System von Unordnung bestimmt, wird eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von magnetischen Momenten nicht von den Leitungselektronen kompensiert. Diese lokalen Momente besitzen eine sehr niedrige Kondo-Temperatur und sind bei tiefen Temperaturen unkompensiert, wobei sie dann die thermodynamischen Eigenschaften des Festkörpers dominieren. Die große Anzahl von Spins mit einer sehr niedrigen Kondo-Temperatur führt zum Auftreten von Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten mit einer spezifischen Wärme und magnetischer Suszeptibilität von [Mira96]

$$\frac{C}{T} \propto \chi \propto \ln T \quad (3.59)$$

3.11 Griffith-Phasen

Ein weiteres Modell, das sich auf Unordnung im Festkörper gründet, wurde von Castro Neto et. al. [Cast98] 1998 aufgestellt. Dabei führt die Unordnung in der Kristallstruktur zu einer Koexistenz von einer paramagnetischen metallischen Phase, sowie einer granularen magnetischen Phase, wie sie als Griffith-Phasen [Grif69] aus verdünnten ferromagnetischen Systemen bekannt sind.

Für Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme findet diese Bildung von magnetischen Clustern in dem Bereich statt, in dem die RKKY-Wechselwirkung und der konkurrierende Kondo-Effekt eine ähnliche Größenordnung besitzen (Abbildung 3.9). Dies führt im Modell der Griffith-Phasen für Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme dazu, dass eine Phase existiert, in der die magnetischen Momente durch den Kondo-Effekt abgeschirmt sind und somit einer Fermi-Flüssigkeit ähneln. In der zweiten Phase dominiert dagegen die RKKY-Wechselwirkung und magnetisch geordnete Cluster entstehen. In diesem Szenario zeigen die thermodynamischen Funktionen nicht zu vernachlässigende Singularitäten, die sich stark bei tiefen Temperaturen auswirken.

Für die spezifische Wärmekapazität und Suszeptibilität lassen sich folgende Vorhersagen ableiten

$$\frac{C}{T} \propto T^{-1+\lambda} \quad (3.60)$$

$$\chi \propto T^{-1+\lambda} \quad (3.61)$$

Dabei entspricht $\lambda < 1$ dem Modell der Griffith-Phasen, $\lambda = 1$ dagegen dem Fermi-Flüssigkeitsbild. Als ein System, das nach Castro Neto mit diesem Modell beschrieben werden kann, wird $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ mit $x=1$ und $x=1,5$ angeführt, wofür sich ein $\lambda=2/3$ ergibt [Ande98, Voll00]. Diese Verbindung wurde auch ausführlich im Rahmen dieser Arbeit untersucht, die Ergebnisse sind in Kapitel 6 dargestellt. Detailliert ist das Modell der Griffith-Phasen bei Castro Neto et. al. [Cast98] beschrieben.

3.12 Quanten-Phasen-Übergänge

Nachdem im System $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ konzentrationsinduziert bei $x=0.2$ Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten entdeckt wurde, schlugen Andraka und Tsvelik [Andr91] zur Interpretation einen Phasenübergang vor. Aus dem Skalierungsverhalten von spezifischer Wärmekapazität und Magnetisierung schlossen sie Einzelionen-Verhalten aus und folgerten auf einen kooperativen Effekt der Verunreinigungsmomente in Form eines Phasenübergangs bei $T=0$ [Andr91]. Dieser Phasenübergang wird als „Quantenkritischer Punkt“ (QKP) bezeichnet, der in der allgemeinen Definition auftritt, wenn ein Phasenübergang, der beispielsweise mit einem antiferromagnetischen Übergang verbunden ist, durch einen äußeren Kontrollparameter zur Temperatur $T=0$ verschoben wird. Dabei ist das Verhalten am QKP anstelle von thermischen Fluktuationen von Quantenfluktuationen bestimmt und baut auf den Erkenntnissen von Hertz und Millis auf [Hertz76, Mill93]. Bei Quanten-Phasen-Übergängen kann der äußere Kontrollparameter δ vielfältigen Ursprungs wie Druck [Gros95], äußeres Magnetfeld [Heus99] oder chemischer Druck durch Substitution sein. Ein Quantenkritischer

Punkt tritt in Systemen auf, in denen die Energie der Kondo- und der RKKY-Wechselwirkung ungefähr gleich groß ist und diese Systeme hierdurch eine magnetische Instabilität besitzen (Abbildung 3.12). Zur Herleitung der physikalischen Eigen-

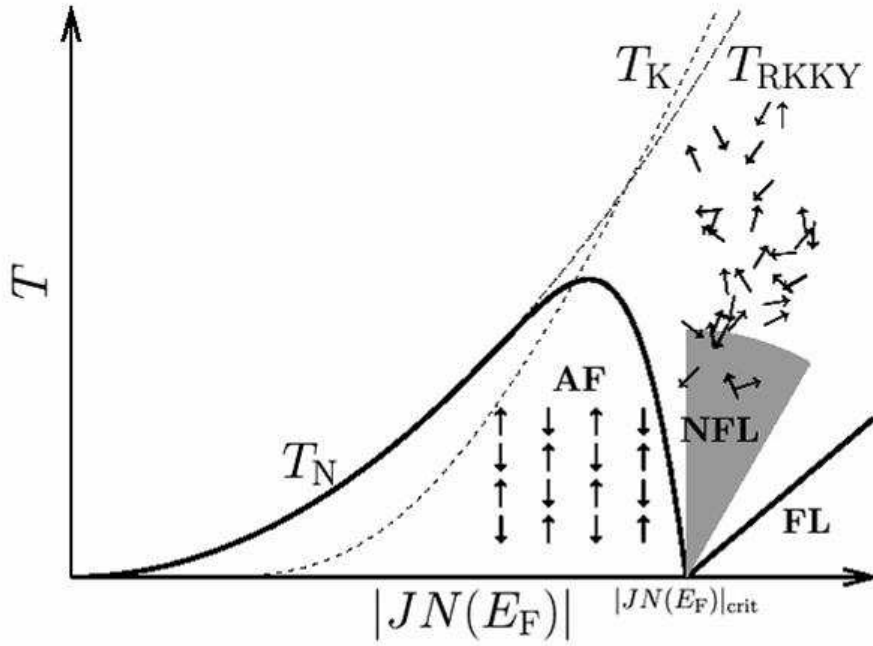


Abbildung 3.12: Im Doniach Bild werden die charakteristischen Energien in Abhängigkeit von der Kondo- und der RKKY-Kopplungskonstanten J verglichen [Doni77]. Für kleine $JN(E_F)$ tritt magnetische Ordnung auf, während für große Werte von $JN(E_F)$ Fermi-Flüssigkeitsverhalten beobachtet werden kann. Für den kritischen Punkt $JN(E_F)_{crit}$ ist die Energie beider Effekte gleich groß und das Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten ist möglich.

schaften im Quantenkritischen Punkt Szenario bestehen unterschiedliche Modelle, deren Vorhersagen sich deutlich voneinander unterscheiden. Hierbei ist schon entscheidend, ob ein System z.B. von einem lokalen Antiferromagneten durch Reduzie-

rung der langreichweitigen RKKY-Wechselwirkung den QKP-Bereich erreicht, oder ob dies vom Kondo-Singulettzustand her erfolgt. Der Quanten-Phasenübergang ist charakterisiert durch die Divergenz der Korrelationszeit τ und der Korrelationslänge ξ bei der magnetischen Instabilität

$$\tau \propto \xi^z \quad (3.62)$$

Wobei der dynamische Exponent in antiferromagnetischen Systemen (AF) $z=2$ und in ferromagnetischen Systemen $z=3$ ist. Ein n -dimensionales Quanten-System entspricht dabei einer effektiven Dimensionalität

$$d_{eff} = n + z \quad (3.63)$$

Beim Quantenkritischen Punkt treten im Gegensatz zu regulären thermischen Phasenübergängen Quantenfluktuationen auf. Von Millis und Hertz wurde dieses Modell mit der Methode der Renormierungsgruppen gelöst. In der Nähe eines antiferromagnetischen QKP ($z=2$) ergibt sich die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität [Mill93]

$$\frac{C(T)}{T} = \gamma_0 - \alpha\sqrt{T} \quad (3.64)$$

Für den Fall eines ferromagnetischen Übergangs ($z=3$) ergibt sich

$$\frac{C(T)}{T} \propto -\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (3.65)$$

Bisher blieb die Kopplung zwischen den Spinanregungen unberücksichtigt. Moriya und Takimoto konnten mit der Methode der selbstkonsistenten Renormierungstheorie (SCR-Modell = self consistent renormalisation theory of spin fluctuations) die Kopplung von unterschiedlichen Moden der Spin-Fluktuationen untereinander lösen [Mori95, Kam97]. Die sich hieraus ergebende Abhängigkeit für die spezifische Wärmekapazität entspricht für sehr tiefe Temperaturen dem Ergebnis von Millis (Gleichung 3.64) für einen Antiferromagneten.

Für die Berechnung ($d=3$, $z=2$) des magnetischen Anteils der spezifischen Wärme c_m/T ergibt sich bei tiefsten Temperaturen [Mori95]:

$$\frac{c_m(T)}{T} \propto \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{\pi}{2} y^{0.5}\right) \quad (3.66)$$

mit den zu berücksichtigenden experimentellen Fitparametern T_0 (Spinfluktuationstemperatur), y (antiferromagnetische Kopplungskonstante zur Magnonen Dispersion) und $y(T=0) = y_0$. Zu höheren Temperaturen hin zeigt sich dann logarithmisches Verhalten

$$\frac{c_m(T)}{T} \propto -\ln T \quad (3.67)$$

Im SCR-Modell ist der Quantenkritische Punkt durch $y_0 = 0$ definiert. Entfernt man sich vom Quantenkritischen Punkt ($y_0 > 0$) zeigt sich im SCR-Modell Fermi-Flüssigkeitsverhalten im Temperaturlimit $T \rightarrow 0$ mit $C/T \propto \gamma_0 m^*/m$.

Eine detaillierte Darstellung QKP-Verhaltens und der unterschiedlichen Modelle wie Hyperskalierung an Quantenphasenübergängen findet sich unter anderem in der Dissertation von Herrn Dr. K. Heuser [Heuser].

3.13 Zusammenfassung

Alle diskutierten Modelle zur Beschreibung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens weisen Unzulänglichkeiten in der Interpretation realer Verbindungen auf, außerdem kann nicht gesagt werden, ob ein Modell ausreichend ist, um universell die beobachteten Phänomene zu erklären; umso wichtiger ist es, Verbindungen zu finden, die eindeutig durch ein Modell beschrieben werden können. In Tab. 3.2 sind zum besseren Überblick die wichtigsten Modelle und deren theoretischen Vorhersagen zusammengefasst, die zum Verständnis von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten herangezogen werden. Aus der Übersicht ist deutlich ersichtlich, dass alle Modelle auf einem oder zwei magnetischen Grundzuständen basieren. Ein Ansatz für eine einheitliche Theorie, die alle möglichen magnetischen Grundzustände eines Systems berücksichtigt, ist heute noch nicht erkennbar.

Magnetismus	Modell	Parameter	C/T	χ	ρ
	Fermi-Flüssigkeit [Land57]	für $T \rightarrow 0$	$= \frac{m^*}{m} \gamma$ $= \text{const.}$	$= \frac{m^*}{m} \frac{1}{1+F_0^a} \chi_0$ $= \text{const.}$	$= \rho_0 + AT^2$ $A \propto (m^*)^2$
lokale Momente	Mehrkanal-Kondo-Effekt [Nozi80] [Sacr89]	$N = 2, S=1/2$ für $T \rightarrow 0$	$\propto \ln(T/T_K)$ $= \frac{A}{T_K} \ln \frac{T}{bT_K} + B$ $A = -0.251R$ $b = 0.41$ $B = \text{Kristall-Feld Hintergrund}$	$\propto \ln(T/T_K)$ $\propto -\frac{1}{T_K} \ln \frac{T}{b_\chi T_K}$ $b_\chi \sim 1$	$\propto \rho_0 [1 - (T/T_0)^{1/2}]$
Anteil von un- abgeschirmten lo- kalen Mo- menten	Verteilung von T_K [Mira96]		$\propto \ln T$	$\propto \ln T$	$\propto T$
magn. Cluster	Griffith-Phase [Cast98]	$\lambda < 1$	$\propto T^{-1+\lambda}$	$\propto T^{-1+\lambda}$	
AFM	QKP Milles [Mill93]	Dim=3, z=2	$= \gamma_0 - a\sqrt{T}$	$\propto T^{3/2}$	$\propto \rho_0 + bT^{3/2}$
AFM	QKP Milles [Mill93]	Dim=2, z=2	$= a \ln(T/T_0)$	$\propto \chi_0 - dT$	$\propto \rho_0 + bT$
AFM	QKP Moriya Takimoto [Mori95]	Dim=3, z=2 tiefes T sehr tiefes T	$\propto -\ln T$ $= \gamma_0 - a\sqrt{T}$	$= (A + BT^{1.5})^{-1}$	$\propto \rho_0 + bT^\alpha$ $\alpha = 1.0$ $\alpha = 1.5$
FM	QKP Milles [Mill93]	Dim=3, z=3	$= a \ln(T/T_0)$		$\propto \rho_0 + bT^{5/2}$
	QKP Hyper- skalierung [Tsve93]		$\propto \ln T$	$\propto T^{-\eta}$	

Tabelle 3.2: Überblick über die theoretischen Vorhersagen der unterschiedlichen Modelle.

4 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$

4.1 Stand der Forschung

Das Seltene Erd-Element Cer spielt neben dem Aktinid Uran in intermetallischen Verbindungen von Schwere-Fermionen-Verbindungen eine herausragende Rolle. Unter den bekannten hochkorrelierten Elektronen-Systemen bilden die Cer-Verbindungen die Grenzbeispiele; so besitzen die Schweren-Fermionen-Systeme CeAl_3 und CeCu_6 mit einem elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme von ungefähr $1.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ einen mehr als hundertmal größeren Wert als der von CeRh mit $12 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Mit CeCu_2Si_2 wurde der erste Schwere-Fermionen-Supraleiter gefunden und mit $T_{sc} = 6.2 \text{ K}$ für CeRu_2 eine der höchsten Übergangstemperaturen für diese Systeme.

Die Seltenen Erd-Verbindungen zeichnen sich durch die eher schmalen 4f-Bänder aus, die sich im Unterschied zu Uran- oder 3d-Systemen nicht überlappen; diese können gut mit dem Curie Weiss Verhalten beschrieben werden und zeigen durch die lokalen magnetischen Momente eine starke Tendenz zu Kondo-Verhalten. Cer liegt in Verbindungen meist dreiwertig (Ce^{3+} Zustand) mit der Konfiguration $4f^1 5d^1$ vor und zeigt keine Valenzfluktuationen wie sie oft in Uran-Verbindungen beobachtet werden.

Verbindungen mit Cer zeigen eine große Bandbreite von möglichen Wechselwirkungen und Eigenschaften, wie die Bildung von langreichweitiger magnetischer Ordnung durch direkte Ce-Ce Wechselwirkung. Außerdem kann die Bildung von lokalen

Kondo Singulett durch direkte Wechselwirkung der lokalen 4f Elektronen mit den Leitungsband-Elektronen auftreten; gleichzeitig sind auch durch die Gitterstruktur hervorgerufene Kristallfeld-Effekte möglich. Im Rahmen der in der Schwere-Fermionen-Physik diskutierten Modelle wie Fermi-Flüssigkeitstheorie mit erhöhter renormierter Masse und Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Szenario sind für jede dieser beiden Gruppen Cer-Verbindungen bekannt, die einem Modell eindeutig zugeordnet werden können. $CeAl_3$ [Ands75] und $CeCu_6$ [Stew84] sind klassische Vertreter der Fermi-Flüssigkeitstheorie mit erhöhter Masse im Kondo-Gitter. Dagegen zeigen $CeCu_{6-x}Au_x$ [Löhn96] und $CeCu_2Si_2$ [Steg96] Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in der Nähe eines Quantenkritischen-Punktes. Bei $CeNi_2Ge_2$ [Knopp88][Sparn88], die bisher ebenfalls in diesem Modell diskutiert wurden, zeigen neuere Untersuchung [Körn00/1] ein Abflachen in $\Delta C/T$ bei tiefsten Temperaturen ähnlich wie in Fermi-Flüssigkeits-Systemen.

Für die Ausbildung der beschriebenen unterschiedlichen Wechselwirkungen und Eigenschaften ist unter anderem der Ce-Ce Abstand von besonderer Bedeutung, da dieser direkten Einfluss auf das Wechselwirkungsverhalten der 4f Elektronen besitzt. So ist es schwierig, eine Cer-Verbindung zu finden, in der Cer in einem Kondo-Gitter in der Oxidationsstufe 3^+ vorliegt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Gitterkonstante des vorhandenen Cer-Untergitters groß genug ist, damit die gegenseitige 4f Wechselwirkung keine Bedeutung mehr hat. Aus diesem Grund sind Verbindungen von Interesse, die einen größeren Ce-Ce Abstand (4.1-4.83 Å) als die meisten bisher bekannten Verbindungen besitzen (vgl.Tab.4.1). Dabei zeigt $CeCu_6$ den größten Cer-Cer Atom-Abstand mit 4.83 Å unter den bekannten Cer-Verbindungen [Sere91], die Schwere-Fermioneneigenschaften zeigen; hiermit korrespondiert auch mit 1600 mJK⁻²/Cer-mol der höchste bislang gefundene Wert in der spezifischen Wärmekapazität. Bei $CeCu_6$ liegt einfaches Fermi-Flüssigkeitsverhalten vor, das mit einer 1:1 Korrespondenz und einem Einkanal-Kondo-Effekt beschrieben werden kann.

<i>Verbindung</i>	<i>Struktur– Typ</i>	<i>D</i> Å	<i>C_M/T(T = 0)</i> [$\frac{mJ}{K^2 Ce-mol}$]
CeCu ₂ Si ₂	ThCr ₂ Si ₂	4.1	1100
CeCu ₆	CeCu ₆	4.83	1600
CeAl ₃	Ni ₃ Sn	4.43	1400
CeNi ₂ Ge ₂	ThCr ₂ Si ₂	4.15	370
CeCu ₂ Ge ₂	ThCr ₂ Si ₂	3.24	200
CeSn ₃	AuCu ₃	4.72	75

Tabelle 4.1: *Der Cer-Cer Abstand D variiert sehr stark in den unterschiedlichen Verbindungen und Kristallstrukturen, ein direkter Zusammenhang mit dem Tieftemperatur-Limit der spezifischen Wärmekapazität ist nicht ableitbar [Stew84][Sere91][Buet96]*

Interessante Kandidaten, in denen Cer einfach-valent vorliegen könnte, sind die Verbindungen CeNi_{8.5}Si_{4.5} und CeNi_{8.5}Ge_{4.5}.

Aus früheren Veröffentlichungen über die ternären Phasen-Diagramme von Cer-Nickel-Silicium [Bod79] und Cer-Nickel-Germanium [Salam96] konnte auf die Existenz der Phasen CeNi_{8.5}Si_{4.5} und CeNi_{8.5}Ge_{4.5} geschlossen werden. In dieser Stöchiometrie erwartet man keine vollständig homogene Struktur, vielmehr wird eine teilweise partielle Unordnung in der tetragonalen Struktur mit der kristallographischen Punktgruppe I4/mcm erwartet. Neutronen-Diffraktometrie-Untersuchungen [Moze96] konnten das Vorliegen von Fremdphasen auf Grund des beobachteten Si-Ni Platztausches nachweisen. In Abbildung 4.1 ist im Phasendiagramm von Ce-Ni-Ge der eng begrenzte Stöchiometriebereich von CeNi_{8.5}Ge_{4.5} bei Phase 1 dargestellt, ebenso geht aus dem Phasendiagramm hervor, dass in der Umgebung dieses Stöchiometriebereichs keine weiteren geordneten Verbindungen erwartet werden.

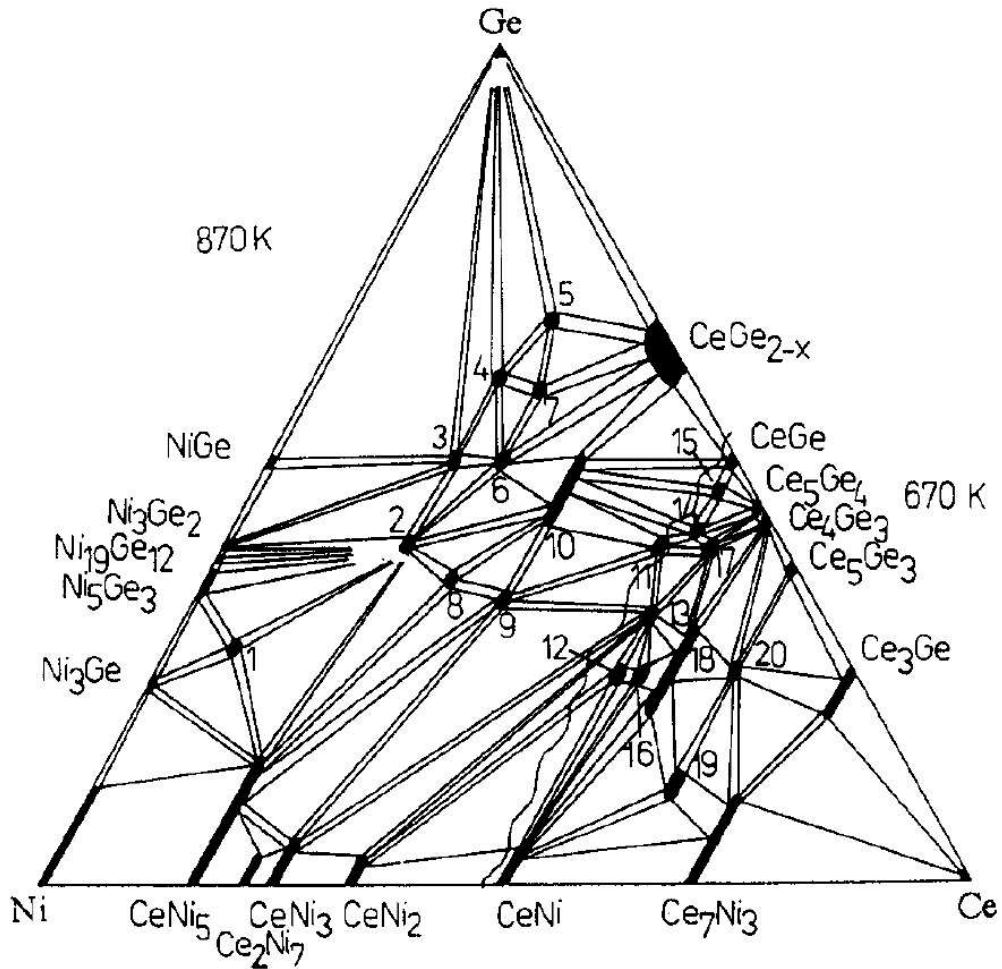


Abbildung 4.1: Das ternäre Phasen-Diagramm von Ce-Ni-Ge [Salam96] zeigt unter Phase 1 die Verbindung $CeNi_{8.5}Ge_{4.5}$

Von H.Michor et.al. [Mich03][Mich04] wurde sehr viel Aufwand in die Präparation dieser beiden Verbindungen investiert, insbesondere in die Analyse der hierin enthaltenen Phasen. Zur Phasen-Analyse wurden unter anderem EMPA (electronic microprobe analyses) Untersuchungen, Röntgen-Diffraktometrie-Messungen an Einkristallen und Rietveld-Verfeinerungen eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass entgegen dem bekannten Phasen-Diagramm ternäre Verbindungen mit der Stöchiometrie $CeNi_9Si_4$ [Mich03] und $CeNi_9Ge_4$ [Mich04] existieren.

Allein die Kristallstruktur lässt daher die Ausbildung eines Kondogitters vermuten, in der eine sehr schwache gegenseitige Ce-Ce Wechselwirkung zu erwarten ist.

CeNi₉Ge₄ wurde zum ersten Mal von H.Michor auf einer Ferlin-Tagung in Leuven vorgestellt und im Szenario des Quantenkritischen-Punkt-Verhaltens und der Theorie von Millis diskutiert. Der Wert der Sommerfeldkonstanten von ca. 5.5 J K⁻² mol⁻¹ [Kill04] überschreitet damit merklich die beobachteten Werte in anderen unmagnetischen Systemen wie CeAl₃, CeCu₆ oder CeCuIn₂ sowie magnetischer Systeme CeAl₂, CePb₃ oder CeAgIn₂ mit $c/T \leq 1.6 \text{ J K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ [Stew84][Sere91]. Selbst Systeme, die z.B. mit Druck als Tuning-Parameter zum Quanten-Kritischen-Punkt getrieben wurden, wie CeCu_xAl_y, CeCu_{6-x}, CePd_{1-x}Ni_x, Ce₇Ni₃ [Sere01] oder CePd₃B mit $c/T_{T \rightarrow 0} \leq 3.3 \text{ J K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ [Sere91], bleiben weit unter dem für CeNi₉Ge₄ beobachteten Wert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Einblicke in die Ursachen gefunden werden, die zu den außergewöhnlich hohen Werten von ca. 5.5 J K⁻² mol⁻¹ in c/T bei 30 mK führen. Hierzu werden insbesondere Proben untersucht, bei denen die Cer-Konzentration durch Ersetzen mit Lanthan-Atomen reduziert wurde.

4.2 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial wurden hochreine Elemente verwendet (siehe Kapitel 2.1.1). Zuerst wurde in einer Handschuhbox unter sauerstofffreier Atmosphäre mit einer Diamantfeile die Oberfläche des Cer gereinigt, um jegliche Oxidationsschichten ausschließen zu können. Das gereinigte und portionierte Cer wurde in einem geschlossenen Behälter ausgeschleust und im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre aufgeschmolzen. Nach dem Wiegen der Cer-Pallets wurden diese bis zur weiteren Verarbeitung unter Vakuum in einem Exicator gelagert. Die in dem Lichtbogenofen zusammengeschmolzenen polykristallinen Proben wurden insgesamt dreimal gewendet und erneut aufgeschmolzen, um eine bessere Homogenisierung zu erreichen. Anschließend wurden die Proben in Tantalfolie gewickelt und in einem Quarzglasrohr unter Vakuum einer Wärmebehandlung bei 1000°C für 7 Tage unterzogen. Nachdem ebenfalls die ternäre Verbindung mit der Stöchiometrie $LaNi_9Ge_4$ existiert, wurde die vollständige Mischungsreihe $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ hergestellt. Im Einzelnen wurden die Stöchiometrien mit $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 0.9, 0.95$ und 1 für die polykristallinen Proben gewählt.

Obwohl das Element Cer äußerst stark oxidierbar ist, verhielt sich die Verbindung $CeNi_9Ge_4$ inert an Luft. Selbst an polierten Flächen waren auch nach Monaten keinerlei Anzeichen von Oxidation festzustellen.

Einkristalle von $CeNi_9Ge_4$ wurden in Wien und Augsburg nach dem Czochralski Verfahren hergestellt. Bei dem Zuchtvorgang unter Vakuum wurde die Schmelze zunächst für ca. 30 min ausgegast, nachdem zu Beginn des Schmelzens eine deutliche Gasblasenbildung beobachtet wurde. Nach dem Ausgasen war die Oberfläche der Schmelze sehr ruhig, wie es für den Zuchtvorgang erforderlich ist.

4.3 Kristallographische Ergebnisse

Von H. Michor et al. konnten mittels Rietveld Verfeinerung alle Röntgenreflexe aus den Pulverdiffraktometrie-Messungen nachgewiesen und eindeutig zugeordnet werden; hieraus folgt, dass die Verbindungen CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 einphasig vorliegen. Analysen von CeNi_9Ge_4 - und LaNi_9Ge_4 -Einkristallen mit einem Vier-Kreis-

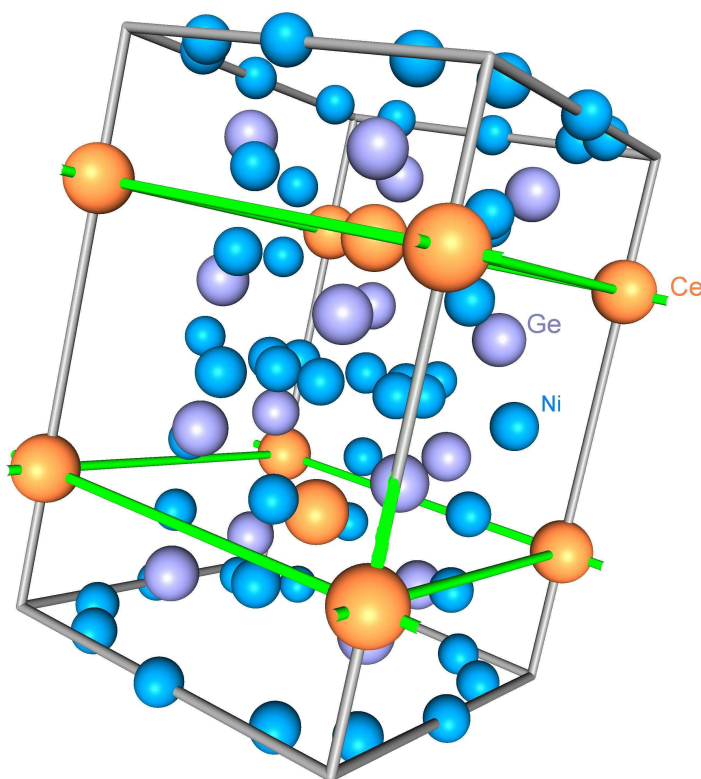


Abbildung 4.2: CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 kristallisieren in der tetragonalen Kristallstruktur $I4/mcm$. Zur besseren Veranschaulichung sind die Begrenzungen der Einheitszelle entlang der a , b und c -Achse mit Linien dargestellt

Röntgendiffraktometer bestätigten, dass beide Verbindungen in der Punktsymmetrie $I4/mcm$ (siehe Abbildung 4.2) als höchste Symmetrie-Gruppe phasenrein vorliegen.

Das Probensystem $(Ce,La)Ni_9Ge_4$ kristallisiert in der tetragonalen Punktsymmetrie $I4/mcm$, einer verzerrten Variante der kubischen $NaZn_{13}$ Struktur. Die Größe der tetragonalen Kristallachsen wurde mit $a = 7.9701 \text{ \AA}$, $c = 11.7842 \text{ \AA}$ für $CeNi_9Ge_4$ und $a = 7.9913 \text{ \AA}$, $c = 11.7946 \text{ \AA}$ für $LaNi_9Ge_4$ ermittelt. Röntgenbeugungs-Untersuchungen an Pulverproben, der für diese Arbeit hergestellten polykristallinen Proben,

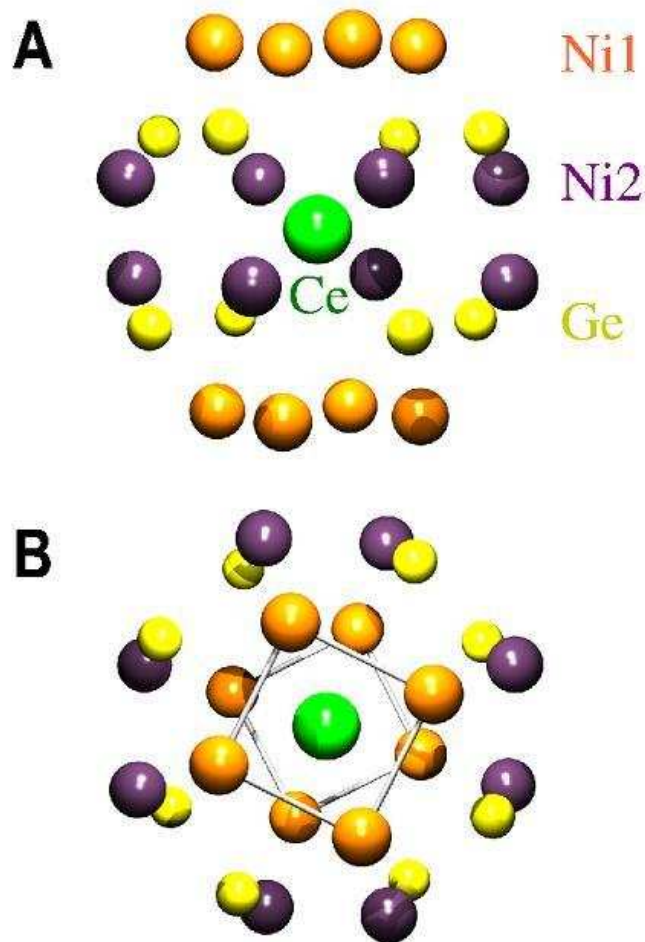


Abbildung 4.3: Vereinfachte Darstellung der Cer-Umgebung, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die $Ni3$ Plätze nicht dargestellt: A) Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse (senkrecht zur Papierebene) B) Blickrichtung entlang der c -Achse [Grafische Darstellung mit Unterstützung von M. Honal und G. Eickerling]

zeigten die gleichen Röntgenreflexe und Gitterkonstanten, wie sie von H. Michor beobachtet wurden. Mit H. Michor / P. Rogl wurden zur Verifizierung einer hohen Probenqualität auch einzelne Proben ausgetauscht, wobei für die durchgeführten Messungen identische Ergebnisse erzielt wurden.

In der Kristallstruktur $I4/mcm$ von $(Ce,La)Ni_9Ge_4$ befinden sich die Seltenen Erd-Ionen auf den $4a (0,0,\frac{1}{4})$ Plätzen, die Germanium-Ionen besetzen die 16l Plätze und die Nickel-Ionen verteilen sich auf drei unterschiedliche Plätze 16k, 16l und 4d [Mich03][Mich04]. In Abbildung 4.3 ist ein vereinfachtes Bild der dreifachen tetragonalen antiprismatischen Umgebung des Cer-Ions dargestellt. Abbildung A) zeigt hierbei die Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse, während Abbildung B) die Sicht entlang der c-Achse zeigt. In Abbildung B ist das tetragonale Bild des Antiprismas zu sehen, das von den 8 Ni1 Ionen gebildet wird, welche die 16k Plätze besetzen. Zur besseren Veranschaulichung sind die Ni1 Ionen zu zwei

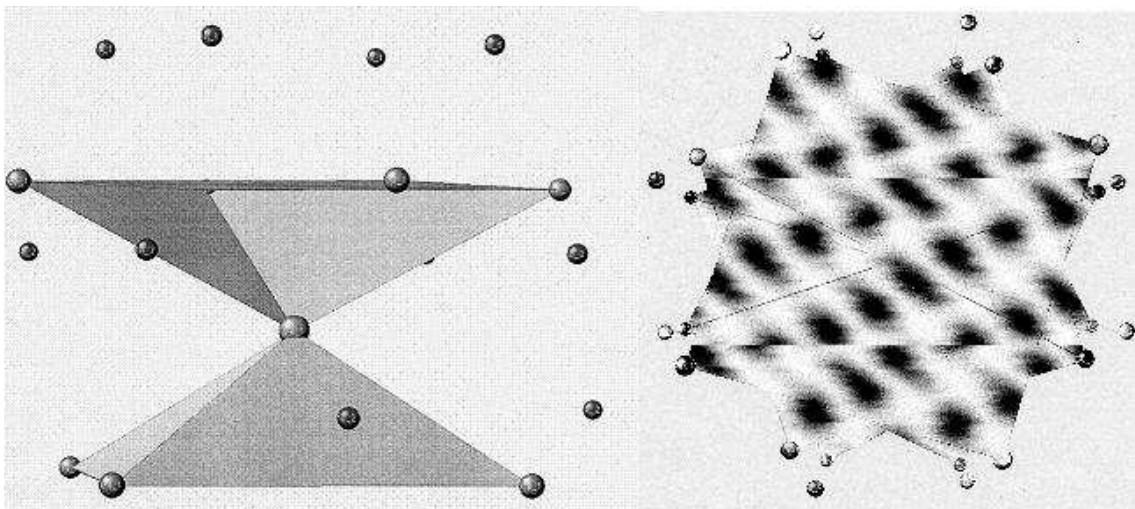


Abbildung 4.4: *Das linke Bild zeigt die das Cer umgebenden Germanium-Ionen, verdeutlicht wird dies durch die beiden gegeneinander verschränkten Pyramiden. Das rechte Bild zeigt die Aufsicht auf die Pyramiden mit einem Verschränkungswinkel von 35° [Grafische Darstellung mit Unterstützung von M. Honal]*

Quadraten verbunden, die um ca. 35° gegeneinander verdreht sind. Zu beachten ist auch, dass die Ni²⁺- und Ge-Ionen Positionen mit der identischen Platzsymmetrie (16l) einnehmen. In Abbildung 4.4 werden die das Cer umgebenden Germaniumionen nochmals durch zwei aufeinander stehende Pyramiden dargestellt, wodurch auch die Verschänkung von 35° gut erkennbar ist. Von Bedeutung für eine spätere Interpretation der physikalischen Eigenschaften ist auch die Tatsache, dass alle Cer-Plätze eine identische Umgebung besitzen. Das Ersetzen der Cer-Atome durch

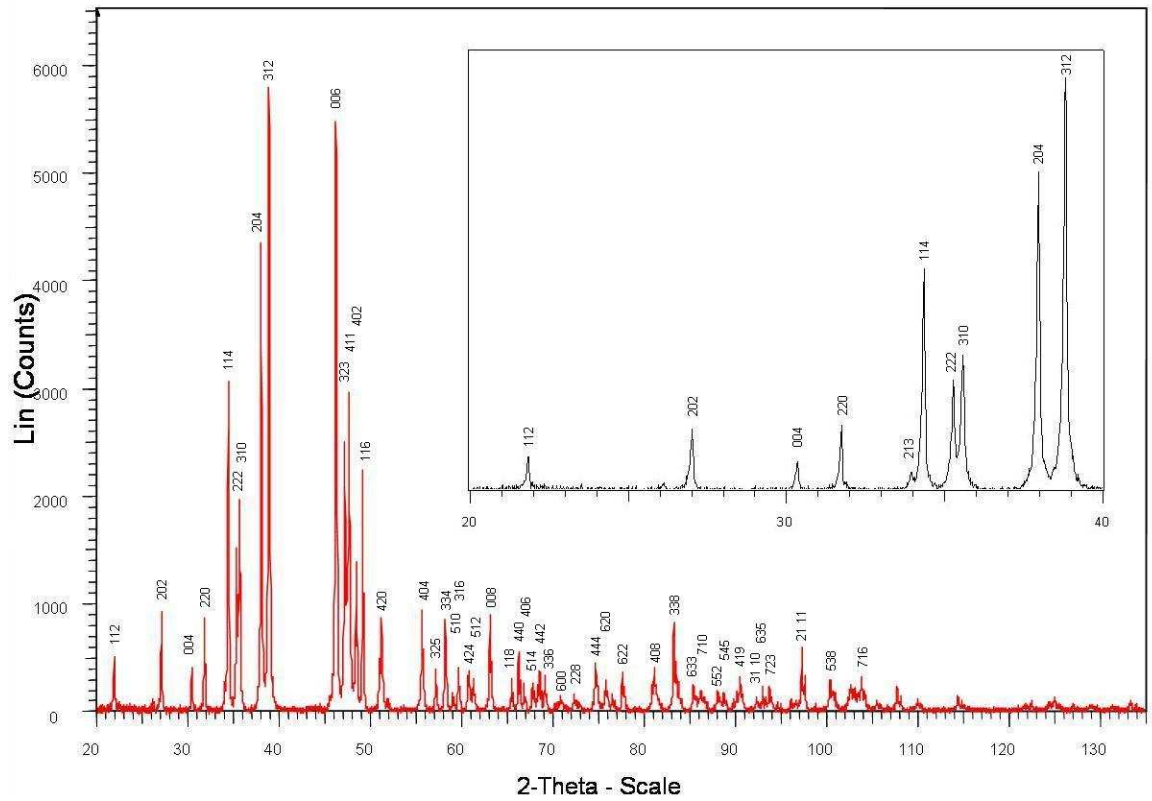


Abbildung 4.5: Röntgenbeugungsergebniss einer polykristallinen Probe $Ce_{0.6}La_{0.4}Ni_9Ge_4$ in Θ - 2Θ Anordnung mit einer Cu-Röhre bei 40 kV und 40 mA, beispielhaft für das untersuchte Probensystem. (Insert: Bereich von 20° - 40°)

Lanthan führt insgesamt zu einer leichten Volumenserhöhung der Einheitszelle von 748.56 \AA^3 auf 753.21 \AA^3 , dies entspricht ca. 0.6 %. Die Änderung der Gitterparameter ist sehr gering, so unterscheidet sich die Cer- zur Lanthan-Probe in der c-Achse

nur um 0.09 % (0.01 Å) und ist damit schon im Bereich des Messfehlers des in Augsburg verwendeten Diffraktometers.

Abschließend betrachtet, stellt CeNi_9Ge_4 eine sehr interessante tetragonale Kristallstruktur dar, in der Cer nur mit einem sehr geringen Anteil (≈ 7 Atom %) enthalten ist, verbunden mit einem sehr großen Ce-Ce-Abstand von 5.64 Å. Im Vergleich mit anderen Ce-Legierungen ist der Ce-Ce-Abstand um ca. 15-40 % größer als sonst üblich, wie aus Tabelle 4.1 zu ersehen ist.

Die detaillierten und bisher unveröffentlichten Röntgendiffraktometriedaten inklusive der Lage der einzelnen Atompositionen wurden von H. Michor/P. Rogl in einer Tabelle zusammengefasst (Abbildung 4.6).

X-Ray Single Crystal Data^{a)} for $LaNi_9Ge_4$ and $CeNi_9Ge_4$; ordered $CeNi_{8.5}Si_{4.5}$ -type, Space Group I4/mcm; No.140

Parameter/compound	$LaNi_9Ge_4$	$CeNi_9Ge_4$
Crystal size	56x84x84 μm^3	56x72x56 μm^3
$a; c$ [nm]	$a = 0.79913(1); c = 1.17946(3)$	$a = 0.79701(1); c = 1.17842(3)$
ρ_x [Mgm ⁻³]; μ_{abs} [mm ⁻¹]	8.455; 43.04	8.508; 43.68
Data collection, 2θ range (°)	$2 \leq 2\theta \leq 72.6$	$2 \leq 2\theta \leq 72.4$
Total number of frames	90 sec/frame; 399 frames; 9sets	115 sec/frame; 385 frames, 8 sets 50 sec, 260 frames, 8sets
Reflections in refinement	$494 \geq 4\sigma(F_o)$ of 515	$492 \geq 4\sigma(F_o)$ of 511
Mosaicity	<0.8	<1.1
Number of variables	25	25
$R_F^2 = \Sigma F_o ^2 - F_c^2 / \Sigma F_o^2$	0.018	0.021
R_{int}	0.044	0.044
wR2	0.040	0.054
GOF	1.183	1.186
Extinction (Zachariasen)	0.0012(1)	0.0025(2)
RE in 4a (0,0,¼); occ.	1.0	1.0
$U_{11}=U_{22}; U_{33}; U_{12}=U_{13}=U_{23}=0.0$	0.0059(1); 0.0062(2)	0.0046(1); 0.0082(2)
Ni1 in 16k (x,y,0)	$x=0.06732(5); y=0.20405(6)$	$x=0.06743(6); y=0.20348(6)$
occ.	1.00	1.00
$U_{11}; U_{22}; U_{33}$	0.0065(2); 0.0065 (2); 0.0059(1)	0.0049(2); 0.0048(2); 0.0072(2)
$U_{12}; U_{13}=U_{23}=0.0$	0.0005(1)	0.0006(1)
Ni2 in 16l (x,x+½,z)	$x=0.62406(2); z=0.18115(2)$	$x=0.62443(4); z=0.18118(4)$
occ.	1.00	1.00
$U_{11}=U_{22}; U_{33}$	0.0079(1); 0.0033(2)	0.0063(2); 0.0043(2)
$U_{12}; U_{13}=U_{23}$	-0.0008(1); 0.00070(9)	-0.0004(1); 0.0008(1)
Ni3 in 4d (0,½,0); occ.	1.00	1.00
$U_{11}=U_{22}; U_{33}$	0.0062(2); 0.0050(3)	0.0047(2); 0.0063(4)
$U_{12}; U_{13}=U_{23}=0.0$	0.0008(3)	0.0008(3)
Ge in 16l (x,x+½,z)	$x=0.17356(3); z=0.12198(3)$	$x=0.17345(3); z=0.12233(3)$
Occ	1.00	1.00
$U_{11}=U_{22}; U_{33}$	0.0068(1); 0.0033(2)	0.0055(1); 0.0046(2)
$U_{12}; U_{13}=U_{23}$	0.0015(1); 0.00015(8)	-0.0018(1); 0.00012(8)
Residual density; max; min	1.95; -1.05	1.79; -1.89
Principal mean square atomic displacements U_{ij}	La 0.0062 0.0059 0.0059 Ni1 0.0070 0.0060 0.0059 Ni2 0.0080 0.0080 0.0031 Ni3 0.0071 0.0054 0.0050 Ge 0.0083 0.0053 0.0033	Ce 0.0082 0.0046 0.0046 Ni1 0.0072 0.0054 0.0043 Ni2 0.0067 0.0065 0.0038 Ni3 0.0063 0.0055 0.0040 Ge 0.0073 0.0046 0.0037

Data collected on Nonius Kappa CCD; MoK α

^{a)}Crystal structure data were standardized using the Program Typix [1997Par].

$D_x=30$ mm, RT, Scan width 2°/frame

Abbildung 4.6: Kristallographische Daten aus der Diffraktionsstudie mit einem Vier-Kreis-Goniometer für $LaNi_9Ge_4$ und $CeNi_9Ge_4$ (unveröffentlichte Daten von H.Michor).

4.4 Magnetische Messungen

4.4.1 Temperaturabhängige Suszeptibilität

Die dc-Suszeptibilität von CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 weist im Temperaturbereich von 2 K bis 400 K keinerlei Phasenübergänge auf. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ zeigen für CeNi_9Ge_4 ein paramagnetisches Verhalten, im Vergleich hierzu ist das isostrukturelle LaNi_9Ge_4 ein Pauli-Paramagnet mit einem Tieftemperaturlimit $\chi(T)$ von 1.1 memu/mol . Dieser unmagnetische Grundzustand von LaNi_9Ge_4 ist bei den weiteren Berechnungen von großem Vorteil; da in diesem unmagnetischen System die Kristallparameter in erster Näherung gleich groß sind, können von den CeNi_9Ge_4 -Daten die entsprechenden LaNi_9Ge_4 Daten abgezogen werden, um die elektronischen und magnetischen Anteile zu separieren. Für Temperaturen oberhalb von 250 K zeigt CeNi_9Ge_4 reguläres Curie-Weiss-Verhalten mit $\chi(T) = C/(T-\theta) + \chi_0$, welches zu einer Curie-Temperatur $\theta = -144$ K und $\chi_0 = 1$ memu/mol führt (Abbildung 4.7). Hieraus lässt sich ein effektives paramagnetisches Moment von $\mu_{eff} = 3.6 \mu_B$ pro Formeleinheit ableiten; dies liegt erheblich über dem Wert für ein freies Ion (Ce^{3+}) mit $2.54 \mu_B$ (in Abbildung 4.7 ist der Curie-Weiss-Fit als durchgezogene Linie der inversen Suszeptibilität für CeNi_9Ge_4 dargestellt).

Die Ursache für die Abweichung vom Curie-Weiss-Fit unterhalb von 250 K könnte auf einer Kristallfeld-Aufspaltung des Ce^{3+} Grundzustands-Multipletts basieren. Für fundierte Betrachtungen sind hierzu allerdings die Ergebnisse aus den spezifischen Wärmekapazitätsmessungen erforderlich. Wie bereits schon erwähnt, wurde aufgrund der fast identischen Kristallparameter von CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 die vollständige Mischungsreihe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ hergestellt und untersucht. In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen der Mischungsreihe logarithmisch über der Temperatur aufgetragen. Wie zu erwarten war, sind im untersuchten Temperaturbereich (1.8 K bis 400 K) auch bei den Stöchiometrien $0 < x < 1$ keine Übergänge zu beobachten. Bemerkenswert ist der hohe abso-

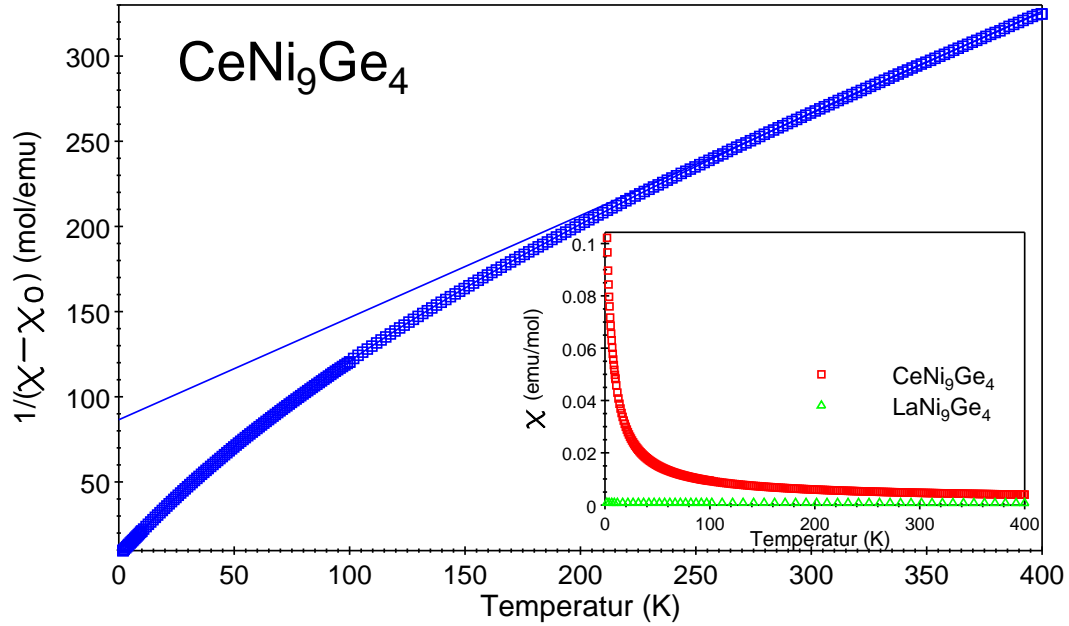


Abbildung 4.7: Die inverse Suszeptibilität von $CeNi_9Ge_4$ über der Temperatur aufgetragen, in einem äußeren Feld von 5000 G mit einem Curie-Weiss-Fit im Bereich von 250 K bis 400 K. Das Insert zeigt den starken Anstieg der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen.

lute Wert von $\chi = 104 \text{ memu} / \text{Ce-mol}$ bereits bei einer Temperatur von 1.8 K. Dieser liegt um den Faktor 3 über dem Temperaturlimit von $\chi(0 \text{ K})$ für bekannte Schwere-Fermionen-Systeme mit den bisher höchsten Werten wie z.B. $CeAl_3$ (36 memu / f-mol), UCd_{11} (38 memu / f-mol) und $NpBe_{13}$ (36 memu / f-mol) [Stew84].

Auffällig an den Messergebnissen ist, dass die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für alle Lanthan Konzentrationen qualitativ erhalten bleibt. Anfangs wurden von H. Michor die Eigenschaften von $CeNi_9Ge_4$ in einem schwach wechselwirkenden Modell für ein nahezu antiferromagnetisches Schwere-Fermionen-System nach Mioriya und Takimoto diskutiert und begründet [Mich04]. Hierbei handelt es sich um ein Modell, das auf einem kollektiven Ansatz basiert. Trotz des anfänglichen Erfolges dieses Ansatzes drängte sich durch die gleichmäßige Auffächerung der Sus-

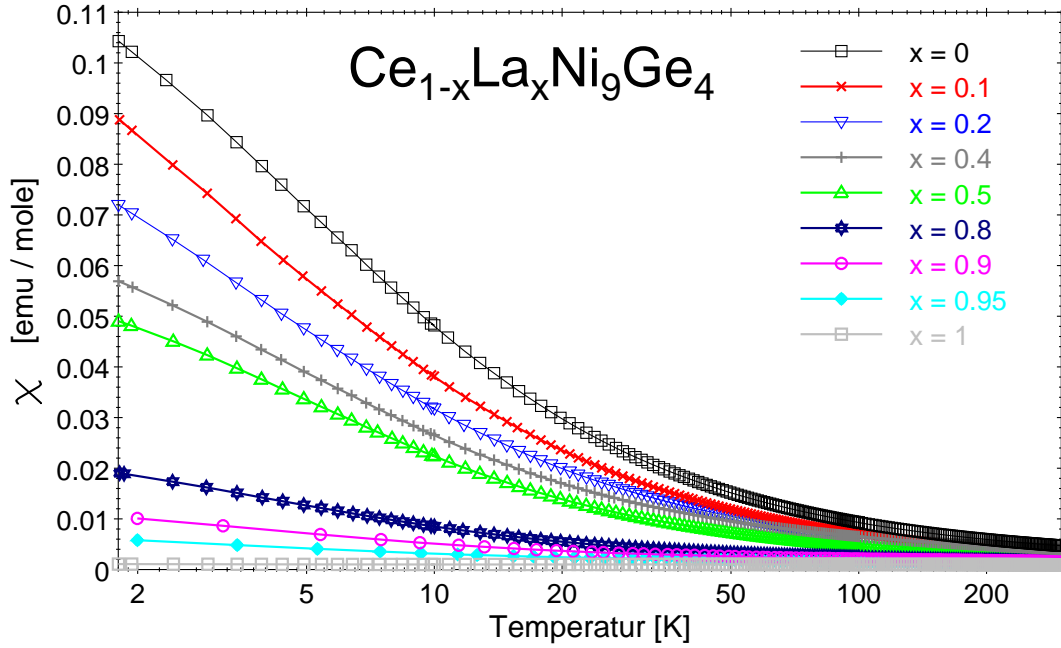


Abbildung 4.8: Die dc-Suszeptibilität von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ für den vollständigen Mischbereich ($0 < x < 1$) logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen in einem äußeren Feld von 5000 G

zeptibilitäts-Ergebnisse für unterschiedliche Ce-Konzentrationen (Abbildung 4.8) die Frage nach der direkten Abhängigkeit der Messergebnisse von der Ce-Konzentration auf.

Durch Normierung der Messwerte auf jeweils 1 mol Cer, wie in Abbildung 4.9 zu ersehen, zeigt sich der direkte Zusammenhang zur Ce-Konzentration. Zur Normierung wurde zuerst von allen Messdaten die magnetische Suszeptibilität von $LaNi_9Ge_4$ abgezogen und entsprechend der Ce-Konzentration für ein Cer-mol-Äquivalent berechnet.

$$\chi_{Ce-mol} = \frac{\chi(Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4) - x \chi(LaNi_9Ge_4)}{(1-x)} \quad (4.1)$$

Diese auffällige direkte Abhängigkeit der Ergebnisse von der Ce-Konzentration über den gesamten Temperaturbereich bis hin zu 1.8 K weist stark auf einen Einzel-Ionen-Effekt hin. Im Temperaturbereich von 2 K bis 20 K zeigen alle Cer-Proben für die

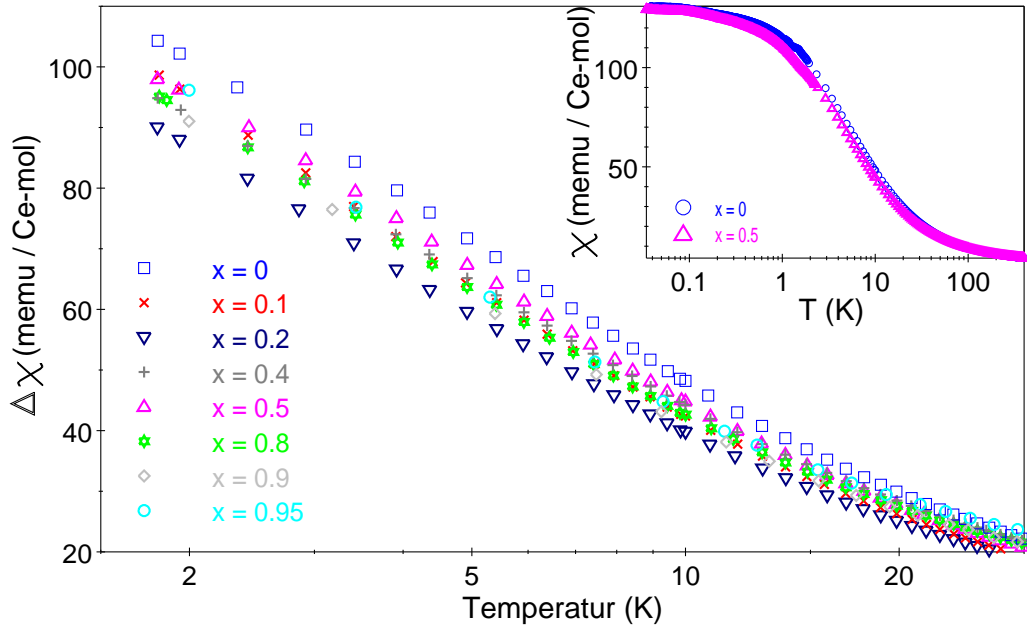


Abbildung 4.9: Die lokale magnetische Suszeptibilität $\Delta\chi$ von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ in einem Feld von 0.5 T normiert auf ein Ce-mol. Das Insert zeigt die Tieftemperatur-Daten für die Proben $x=0$ und $x=0.5$ bis 0.03 K, wobei die ac-Suszeptibilitäts-Daten an die der dc-Messungen angepasst wurden.

Suszeptibilität $\Delta\chi$ eine eindeutige logarithmische Temperaturabhängigkeit. Der hohe Wert von χ und die logarithmische Abhängigkeit deuten auf ein Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten hin.

Nachdem im SQUID Magnetometer die Proben nur bis zu einer Temperatur von 1.8 K gemessen werden konnten, wurden zwei ausgewählte Proben $CeNi_9Ge_4$ und $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_9Ge_4$ in einem 3He - 4He Entmischungs-Kryostaten im Tieftemperaturbereich ($0.03\text{ K} < T < 2.5\text{ K}$) mit der ac-Suszeptibilitätsmethode gemessen. Da für die verwendete Messeinrichtung keine Eichung vorlag, wurden die hieraus gewonnenen Daten entsprechend der Steigung im Überlappungsbereich zwischen 1.9 und 2.3 K an die Messergebnisse der dc-Suszeptibilität angepasst (siehe Insert Abbildung 4.9). Diese Anpassung der ac-Messdaten ist zulässig, da die Magnetisierungskurve für kleine Magnetfelder linear verläuft (siehe Insert Abbildung 4.10). Wie im übrigen

Temperaturbereich skaliert die Suszeptibilität dieser beiden Proben bis zu tiefsten Temperaturen ebenfalls mit der Ce-Konzentration. Für Temperaturen unterhalb von 2 K flacht jedoch die Suszeptibilität $\Delta\chi$ ab und sättigt bei 1 K mit einem Wert von ca. 130 memu / Ce-mol. Dieses Abflachen ist bekannt von dem Verhalten der magnetischen Suszeptibilität in klassischen Fermi-Flüssigkeits-Systemen. Insgesamt ist aber allein schon die Skalierbarkeit über den vollständigen Mischungsbereich von Cer nach Lanthan außergewöhnlich für Nicht-Fermiflüssigkeits-Systeme. Es existieren wenige Schwere-Fermionen-Systeme wie z.B. CeCu_6 , die ebenfalls die charakteristischen Eigenschaften über den vollen Substitutionsbereich durch unmagnetische f-Element-Ionen beibehalten.

4.4.2 Magnetisierung

Die Magnetisierungs-Messungen wurden in Feldern von 0 Tesla bis 7 Tesla bei einer

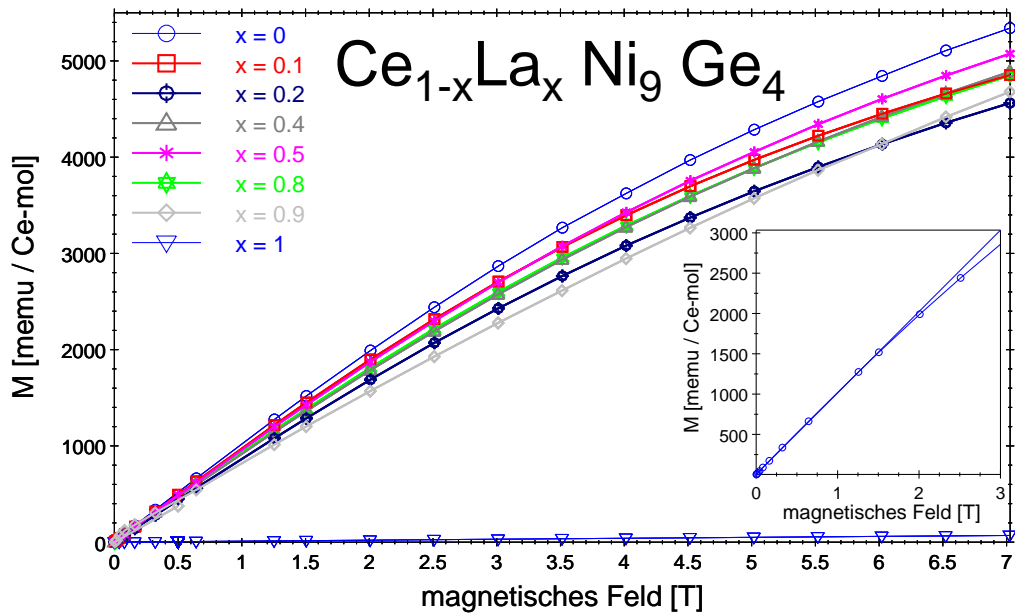


Abbildung 4.10: Magnetisierung im System $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ für Felder von 0 bis 7 T.

Wie auch schon bei der Suszeptibilität zeigt sich, dass das System mit der Ce-Konzentration skaliert. Das Insert zeigt, dass sich CeNi_9Ge_4 bei niedrigen Feldstärken zunächst annähernd linear verhält.

Temperatur von 1.8 K durchgeführt. Nach Abzug der Magnetisierungskurven von $LaNi_9Ge_4$ wurden die Daten entsprechend der Ce-Konzentration skaliert (siehe Abbildung 4.10). Eine befriedigende Anpassung der magnetfeldabhängigen Magnetisierung $M(B)$ mit einem Brillouin-Fit war nicht möglich. Es zeigt sich, dass alle Proben über den gesamten Messbereich mit der Ce-Konzentration skalieren; hierdurch wird der Ansatz eines Einzel-Ionen-Effekts als Ursache der hohen Suszeptibilität weiter untermauert. Um diese These zu stützen, werden im weiteren die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazität betrachtet.

4.5 Spezifische Wärme

4.5.1 Spezifische Wärme im Nullfeld

Die spezifische Wärmekapazität von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ (mit La-Konzentrationen im Bereich von 0 bis 1) dividiert durch die Temperatur ist in Abbildung 4.11 für den Temperaturbereich $0.05\text{ K} < T < 20\text{ K}$ dargestellt. Für alle Proben mit Lanthan-Substitution auf den Ce-Plätzen kann unterhalb von 1.5 K ein nahezu logarithmischer Anstieg von c/T gegenüber der Temperatur bis herab zu 80 mK beobachtet werden. Dieses Verhalten ist wiederum charakteristisch für Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten bei Schwere-Fermionen-Systemen (vgl. Kapitel 3.8). Bis herab zu Temperaturen von 50 mK ist aus der spezifischen Wärme kein Indiz für jegliche magnetische Phasen-Übergänge zu erkennen.

Außergewöhnlich bei der polykristallinen Probe von $CeNi_9Ge_4$ ist der sehr hohe Wert des elektronischen Anteils der spezifischen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen (0.08 K) mit $\Delta c/T \approx 5.5\text{ J K}^{-2}\text{mol}^{-1}$; bei einer einkristallinen Probe wurde sogar ein Wert von $6\text{ J K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ gemessen [Mich03]. Dies ist der für eine Cer-Verbindung größte je gemessene Wert der elektronischen spezifischen Wärmekapazität, ohne dass das Auftreten von magnetischer Ordnung beobachtet werden kann.

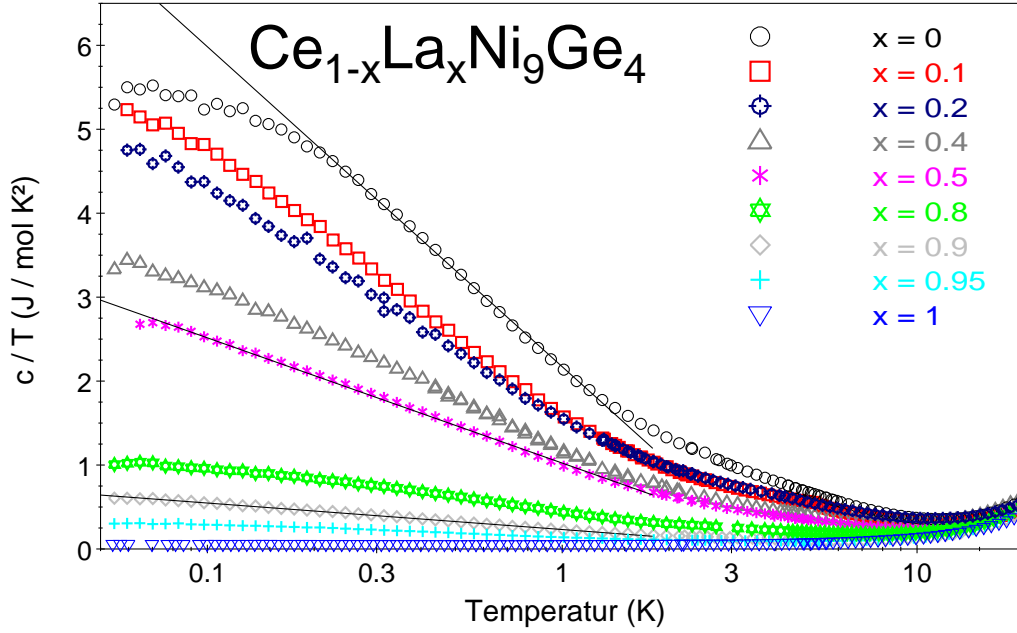


Abbildung 4.11: Spezifische Wärme von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ aufgetragen als c/T gegen T pro mol, für den vollständigen Mischungsbereich mit $x=1$ bis 0.

Um den exakten elektronischen Beitrag an der spezifischen Wärmekapazität zu erhalten, wurde die Wärmekapazität des isostrukturellen LaNi_9Ge_4 gemessen. Da LaNi_9Ge_4 keine f-Elektronen besitzt, erhält man den gesamten Gitterbeitrag des Probensystems (siehe Abbildung 4.12). Der Phononenanteil kann gut mit einem Debye-Term und zwei Einstein-Moden angepasst werden. Für diese Berechnung wurde die Anzahl der internen Freiheitsgrade entsprechend der 14 Atome je Einheitszelle (mit $3 \times 14 = 42$) festgehalten. Die Anpassung ergab für die Debye-Temperatur $\Theta_D = 135 \text{ K}$ und für die beiden Einstein-Temperaturen $\Theta_E = 154 \text{ K}$ und $\Theta_E = 301 \text{ K}$, hierbei wurde eine Verteilung mit der Wichtung von 3:12:27 angenommen. Der elektronische Anteil der spezifischen Wärmekapazität $\Delta c/T$ wurde durch Subtraktion des phononischen Beitrags von den gemessenen c/T Kurven ermittelt. Mit $(\Delta c/T)/(1-x)$ wurden die Messergebnisse der einzelnen Proben auf

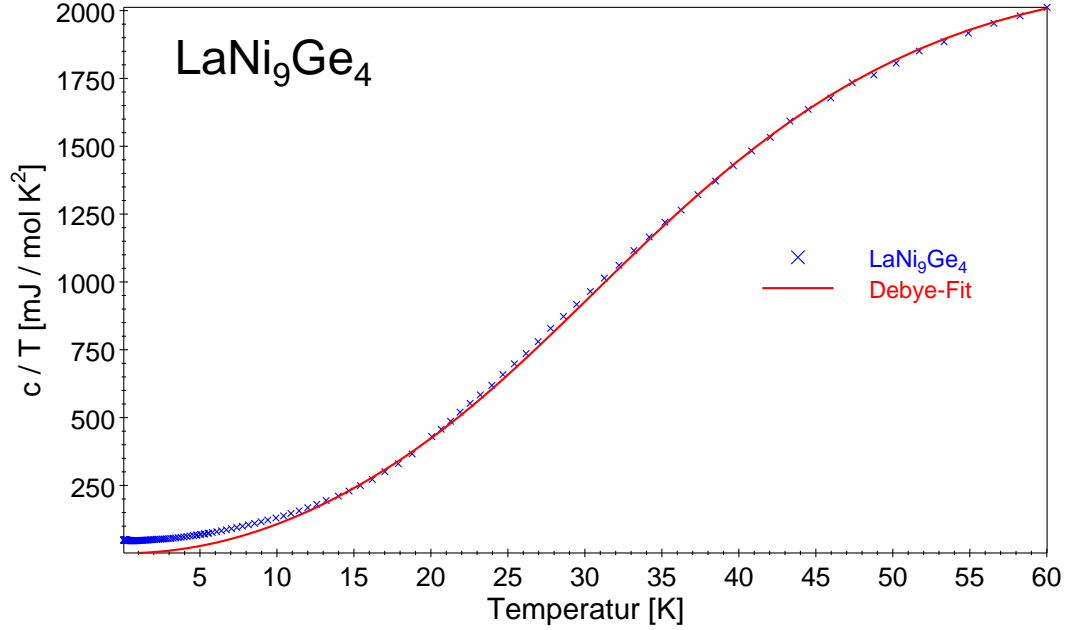


Abbildung 4.12: Die spezifische Wärme des unmagnetischen $LaNi_9Ge_4$, lässt sich durch einen Debye-Fit mit einem Debye- und zwei Einstein-Termen beschreiben

die Ce-Konzentration normiert. Die normierten Messkurven in Abbildung 4.13 zeigen, dass der Rekordwert des elektronischen Sommerfeld-Koeffizienten von nahezu $5.5 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ unabhängig von der Ce-Konzentration gefunden wird. Sogar die Werte bei tiefen Temperaturen unter 0.2 K für die Lanthan-Konzentrationen $x = 0.9$ und $x = 0.95$ lassen sich auf diesen Wert pro Cer-mol skalieren, obwohl durch die Division der experimentellen Daten mit einer kleinen Zahl ($1 - x$) ein großes Fehlerpotenzial einhergeht.

Insgesamt liefert der Kurvenverlauf in Abbildung 4.13 den eindeutigen Beweis, dass das Verhalten der spezifischen Wärmekapazität mit der Ce-Konzentration skaliert und für Temperaturen unterhalb von 1.5 K deutlich einen logarithmischen Verlauf ($c/T = \gamma_0 - a \ln T$) zeigt [Kill04]. Nur die unverdünnte Probe $x = 0$ weicht von diesem Verlauf systematisch ab, was in der polykristallinen Probe eventuell auf das

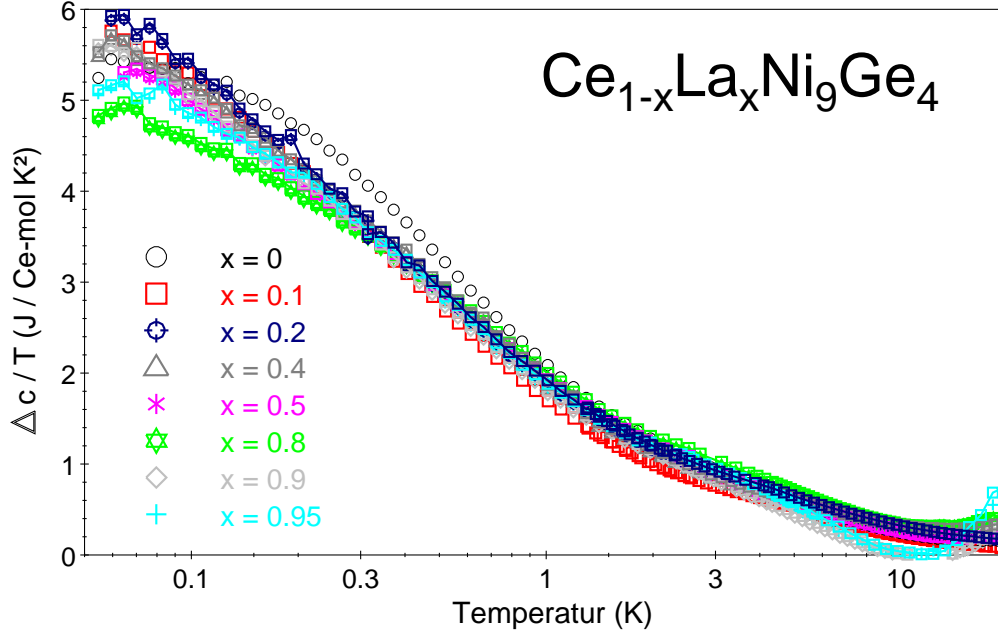


Abbildung 4.13: Der elektronische Beitrag Δc zur spezifischen Wärmekapazität von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ dividiert und normiert auf ein Cer-mol.

Auftreten kollektiver Wechselwirkungen zurückgeführt werden könnte. Im Kontrast hierzu zeigen aber die Messergebnisse an einem CeNi_9Ge_4 -Einkristall für tiefe Temperaturen ein von der polykristallinen Probe abweichendes Verhalten. So liegt der Absolutwert von c/T im Bereich von 5 K bis 200 mK unterhalb dem der polykristallinen Probe; bei tieferen Temperaturen unterhalb von 200 mK, wo die polykristalline Probe zu sättigen beginnt, kreuzen sich die Messkurven und die Werte des Einkristalls liegen über der polykristallinen Probe (siehe Abbildung 4.14). Der CeNi_9Ge_4 Einkristall dagegen zeigt bis zu tiefsten Temperaturen logarithmisches Verhalten. Dieses Verhalten des Einkristalls bei tiefsten Temperaturen entspricht eher den skalierten mit Lanthan verdünnten polykristallinen Proben. Das Temperatur-Verhalten der Suszeptibilität χ und der spezifischen Wärmekapazität c/T gibt einen starker Hinweis darauf, dass die Tieftemperatur-Physik von $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ auf einem

Einzel-Ionen Effekt, vermittelt durch die Ce-Ionen, basiert.

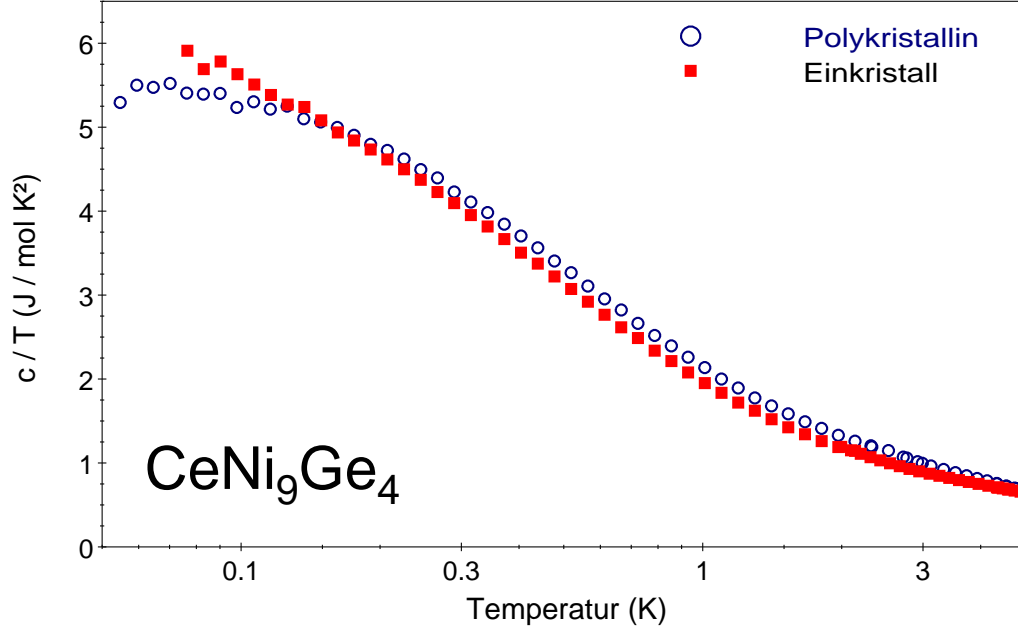


Abbildung 4.14: Vergleich der spezifischen Wärmekapazität von $CeNi_9Ge_4$ zwischen einem Einkristall und der polykristallinen Probe

4.5.2 Spezifische Wärme im Magnetfeld

Die logarithmische Temperatur-Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität aller Proben ist typisch für das Verhalten von Nicht-Fermiflüssigkeits-Systemen im Tieftemperaturlimit. Dagegen entspricht das Abflachen in der polykristallinen Probe $CeNi_9Ge_4$ einem Fermi-Flüssigkeitsverhalten oder dem Einsetzen von Ordnung, wogegen aber das in Kapitel 4.6 beschriebene Widerstandsverhalten spricht.

Um weiteren Aufschluss über den Charakter der vorliegenden Physik zu erhalten, wurde die Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität untersucht. Abbildung 4.15 zeigt die spezifische Wärmekapazität in unterschiedlichen äußeren

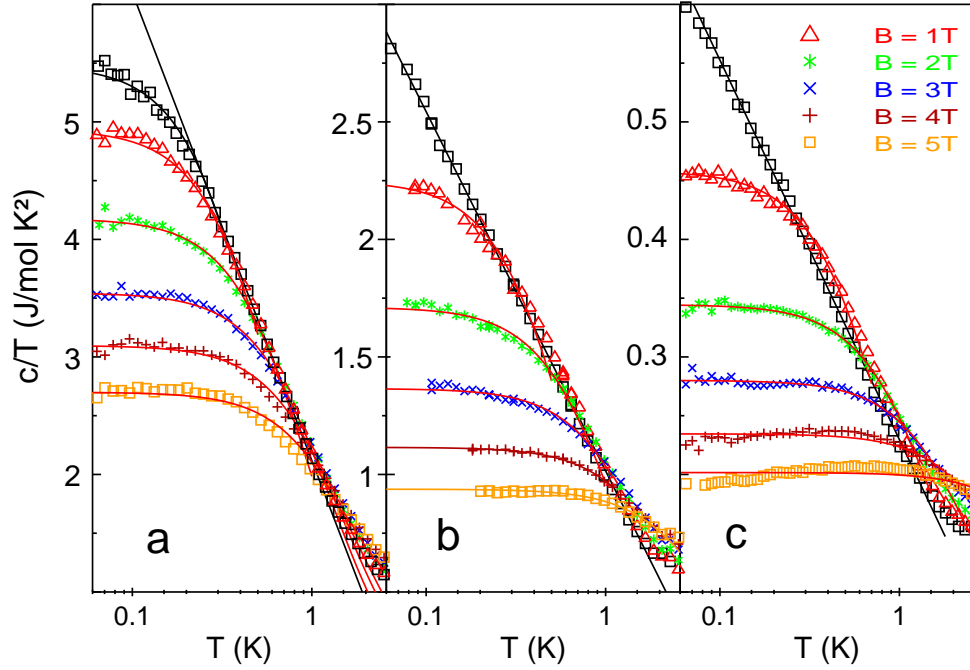


Abbildung 4.15: Die spezifische Wärmekapazität dividiert durch die Temperatur in verschiedenen äußeren Magnetfeldern für drei ausgewählte Proben a) CeNi_9Ge_4 ; b) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ und c) $\text{Ce}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$. Die durchgezogenen Geraden zeigen die logarithmischen Fits der Daten im Null-Feld unterhalb von 1.5 K

Magnetfeldern bis 5 T für drei ausgewählte Proben mit $x=0.0$, 0.5 und 0.9. Bei den durchgezogenen Geraden handelt es sich um logarithmische Fits an die Messdaten im Null-Feld zwischen 0.2 K und 1.5 K. Für die unter äußeren Magnetfeldern gemessenen Daten wurden zur besseren Veranschaulichung lineare Regressionsfits mit einem Regressionsgrad von 2 eingefügt. Zu beachten ist, dass für Abbildung c) die Y-Achse um den Faktor 10 kleiner ist als die von a); hierbei zeigt sich, dass selbst unter dem Einfluss von äußeren Magnetfeldern die Skalierung mit der Ce-Konzentration annähernd erhalten bleibt. Insgesamt flacht im äußeren Magnetfeld der logarithmische Anstieg des Sommerfeld-Koeffizienten ab und sättigt hin zu tie-

fen Temperaturen. Dieses Verhalten kann als Anzeichen für einen Übergang von einer Nicht-Fermiflüssigkeit in eine Fermiflüssigkeit gewertet werden. Der Vergleich zeigt für die Proben $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_9Ge_4$ (Abbildung 4.15b) und $Ce_{0.1}La_{0.9}Ni_9Ge_4$ (Abbildung 4.15c) einen Einzelionen-Effekt, wogegen dieser bei $CeNi_9Ge_4$ (Abbildung 4.15a) nicht zu beobachten ist.

Insgesamt bestärken die Messungen der spezifischen Wärmekapazität für das Probensystem $CeNi_9Ge_4$ ein Szenario ähnlich einem Kondo-Einzel-Ioneneffekt mit starken elektronischen Korrelationen, welche auf die magnetischen Momente der Ce^{3+} Ionen zurückzuführen sind.

4.6 Widerstand

An den Verbindungen mit $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.9, 0.95$ und 1 wurde der elektrische Widerstand im Temperaturbereich von 0.05 bis 300 K gemessen. Bis zu Temperaturen von 1.8 K wurde für die Probe $x = 1$ die Vander-Pauw-Methode zur besseren Bestimmung des spezifischen Widerstands verwendet. In Abbildung 4.16 ist der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ für die unterschiedlichen Proben dargestellt, die bei 300 K auf den Wert von $LaNi_9Ge_4$ normiert wurden. Von dem Einkristall $CeNi_9Ge_4$ wurden die Widerstandsdaten bis zu 7 mK gemessen [Bayr]. Zu beachten ist der unerwartet hohe Restwiderstand des Einkristalls gegenüber der polykristallinen Probe und den mit Lanthan dotierten Proben. Dieser hohe Wert könnte auf Anisotropie oder Stress im Einkristall zurückgeführt werden. Die $LaNi_9Ge_4$ Probe, die keinerlei magnetische f-Momente besitzt, weist wie erwartet metallisches Verhalten mit einem geringen Restwiderstand von $7 \mu\Omega\text{cm}$ auf. Mit steigender Ce-Konzentration bildet sich ein Kondo-ähnliches Widerstandsverhalten heraus, was zu einem hohen Restwiderstand von z.B. $40 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 0.5$ führt. Mit Ausnahme von $LaNi_9Ge_4$ und $GeNi_9Ge_4$ besitzen alle Proben im Widerstandsverhalten ein Kondo-ähnliches Minimum bei ca. 30 K, gefolgt von einem logarithmischen Anstieg der un-

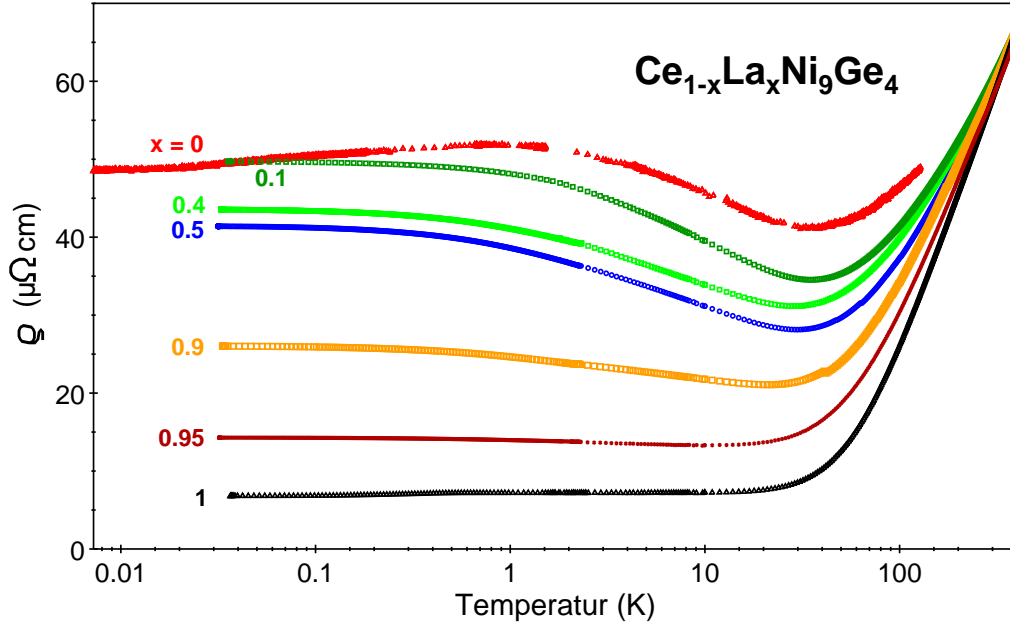


Abbildung 4.16: Der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ für unterschiedliche Proben normiert auf den Wert von LaNi_9Ge_4 bei 300 K. Bemerkenswert ist der hohe Restwiderstand des Einkristalls CeNi_9Ge_4 gegenüber den mit Lanthan dotierten polykristallinen Proben

terhalb von 2 K sättigt. Das Widerstandsverhalten $\rho(T) = \rho_0(1 - T^c)$ mit $c = 0.8 \pm 0.2$ weist auf Kondo-ähnliches Verhalten hin. Läge in dem Proben-System reines Kondo-Verhalten vor, würde sich aus der Kondo-Temperatur von $T_K = 40$ K ein $\gamma \approx 200$ mJ / mol K ableiten, wobei die gemessenen Werte der spezifischen Wärmekapazität weit über diesem theoretischen Wert liegen. Als einzige Probe besitzt CeNi_9Ge_4 ein eindeutiges Maximum bei tiefen Temperaturen im Widerstandsverlauf. Dies wiederum deutet auf einen von der Ce-Konzentration abhängigen Übergang der lokalen Kondo-Physik hin zu einem kohärenten Kondo-Gitter-Zustand unterhalb von 1 K; jedoch wird hierfür im Verhalten der spezifischen Wärme keine Übereinstimmung gefunden, was darauf hinweist, dass es sich hier nicht um ein Ordnungs-Phänomen handelt.

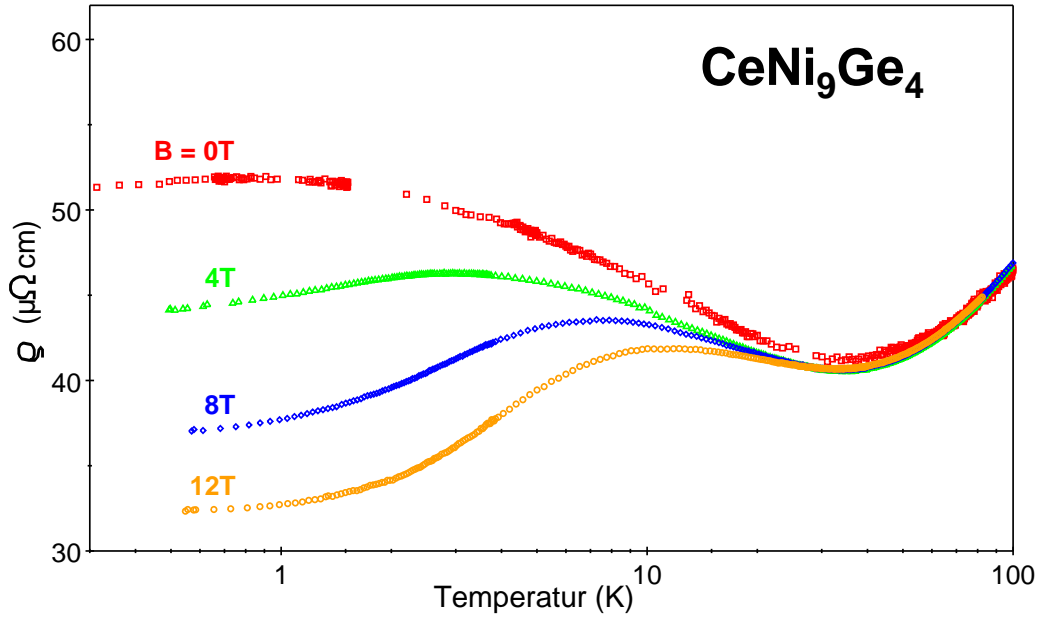


Abbildung 4.17: Der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ für den $CeNi_9Ge_4$ Einkristall im äußeren Magnetfeld zeigt eine Reduzierung des Restwiderstandes und die Verschiebung des Maximums von 1.5 K zu hohen Temperaturen.

Ein Hinweis für langreichweitige Korrelationen in polykristallinen $CeNi_9Ge_4$ wird unterstützt durch langreichweitige Ordnung, wie sie in $CeNi_8CuGe_4$ gefunden wird (siehe Kapitel 8).

Für die weitere Diskussion ist insbesondere auch das Widerstandsverhalten in äußeren magnetischen Feldern von Interesse. Abbildung 4.17 zeigt den Widerstand von einem $CeNi_9Ge_4$ Einkristall in Magnetfeldern von 0 bis 12 Tesla. Es zeigt sich, dass der hohe Restwiderstand bei $CeNi_9Ge_4$ durch externe Magnetfelder um ca. 40 % reduziert wird, und das Maximum im Widerstandsverlauf zu hohen Temperaturen hin verschoben wird (10 K bei 12 Tesla). Dies zusammen ist ein Hinweis auf starke magnetische Korrelationen in $CeNi_9Ge_4$. Im Gegensatz zum Einkristall zeigt die polykristalline Probe von $CeNi_9Ge_4$ ein eindeutiges Widerstandsmaximum bei 4 K,

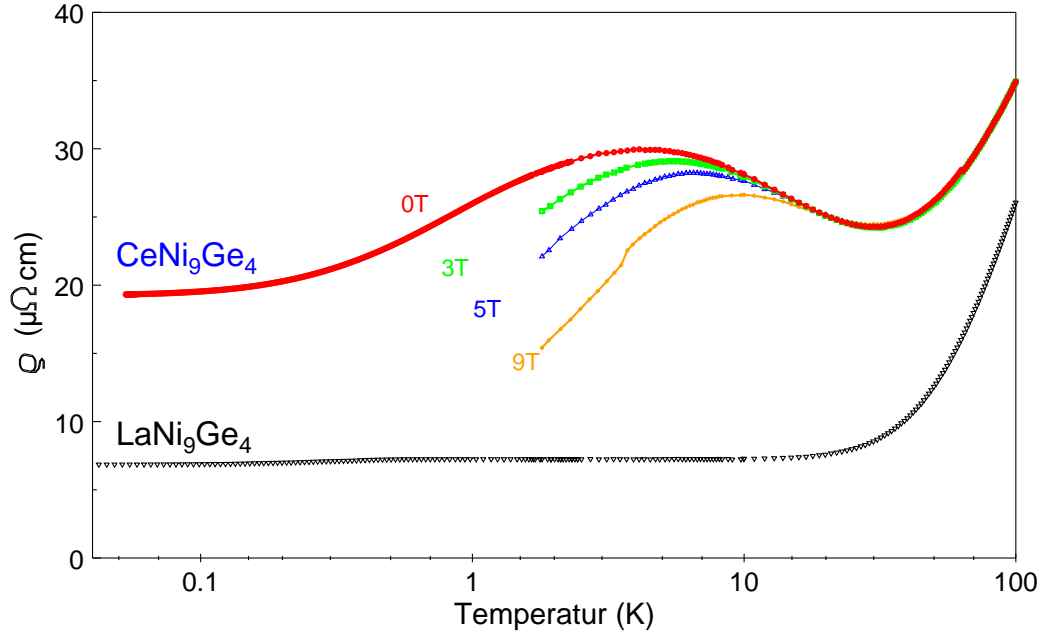


Abbildung 4.18: Der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ für die polykristalline CeNi_9Ge_4 Probe zeigt auch im Null-Feld ein deutliches Maximum bei 4 K. Im äußeren Magnetfeld zeigt sich eine weitere Reduzierung des Restwiderstandes und die Verschiebung des Maximums von 4 K zu hohen Temperaturen.

während das Widerstandsminimum ebenfalls bei 40 K liegt (siehe Abbildung 4.18). Unter dem Einfluss externer Magnetfelder sinkt der gegenüber dem Einkristall schon niedrige Restwiderstand nochmals stark ab. Das Maximum im Widerstandsverlauf verschiebt sich mit steigenden Magnetfeldern zu höheren Temperaturen hin.

Um den Magneto-Widerstand genauer zu untersuchen, ist in Abbildung 4.19 für alle Proben der Widerstand bei 2 K und äußeren Magnetfeldern von 0 bis 9 Tesla aufgetragen. Bei allen Proben verringert sich der Widerstand durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds, wobei die stärkste Abnahme bei CeNi_9Ge_4 zu beobachten ist. Bei genauerer Betrachtung steigt der Betrag der Widerstandsabnahme zwischen

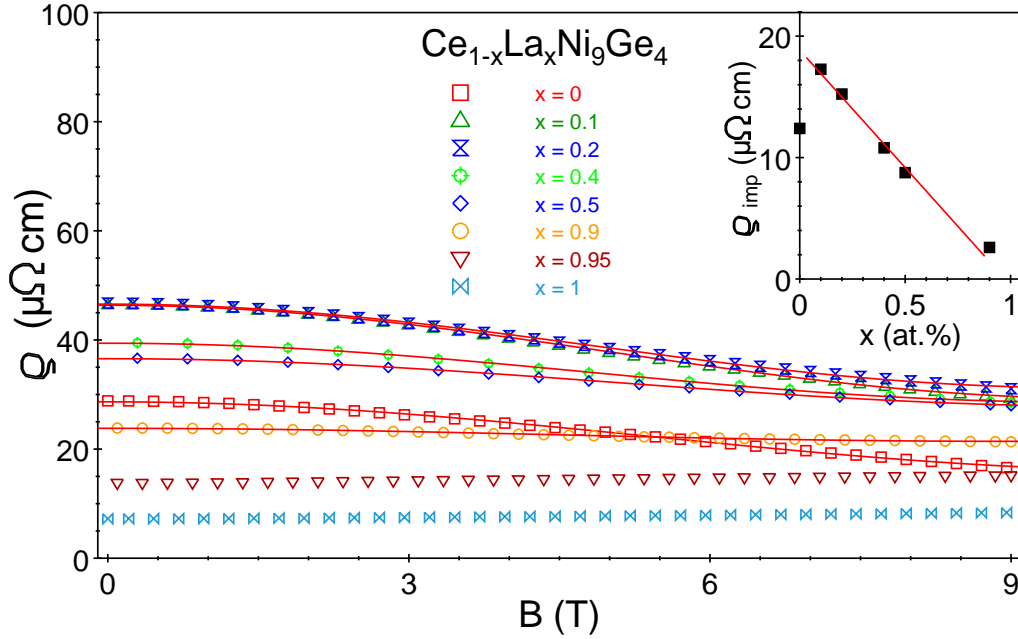


Abbildung 4.19: Der elektrische Magneto-Widerstand für die Proben $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ mit $x=0$ bis 1 bei einer Temperatur von 2 K sinkt mit steigenden magnetischen Feldern. Das Insert zeigt den linearen Anstieg des Magneto-Widerstands mit steigender Ce-Konzentration, wobei die polykristalline Probe $CeNi_9Ge_4$ von diesem Verhalten abweicht.

$\rho_{imp}(0T)$ und $\rho_{imp}(9T)$ mit steigender Ce-Konzentration ab $x=0.9$ linear an (siehe Insert Abbildung 4.19). Nur für die unverdünnte Verbindung $CeNi_9Ge_4$ (polykristalline Probe) weicht diese Widerstands-Reduktion von der Linearität mit der Ce-Konzentration ab. Auf der einen Seite wird hierdurch für das verdünnte System das Einzelionen-Szenario bestätigt, auf der anderen Seite ist es ein weiteres Anzeichen für einen von der Ce-Konzentration abhängigen Übergang vom Einzelionen Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten zu einem kohärenten Kondo-Gitter Zustand.

4.7 Diskussion

Die für $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ gefundenen physikalischen Eigenschaften sind jeweils für sich wie auch in einer Gesamtbetrachtung sehr interessant. So ist allein der extrem hohe Wert der elektronischen spezifischen Wärmekapazität $\Delta c/T \approx 5.5 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ bei $T = 0.08 \text{ K}$ für $x = 0$ bemerkenswert, der schon für sich die bekannten Theorien als Ursache stark einschränkt. Hinzu kommt noch der über mehr als eine Dekade (3 K bis 80 mK) logarithmische Anstieg in $\Delta c/T$ für die mit Lanthan verdünnten Proben als eindeutiger Hinweis von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Auf der anderen Seite zeigt die magnetische Suszeptibilität nach einem logarithmischen Anstieg eine Sättigung unterhalb von 2 K und damit Fermiflüssigkeits ähnliches Verhalten. Weiter zeigt das Widerstandsverhalten für die verdünnten Proben um 40 K ein Kondo ähnliches Minimum, im Tieftemperaturverlauf sieht man die Tendenz zur Abhängigkeit von der Ce-Konzentration, jedoch ist ein Einzelionen-Effekt nicht zu beobachten.

Für alle Proben, in denen die Cer-Atome durch Lanthan ersetzt wurden, zeigt sich eindeutig ein Einzelionen-Effekt, wobei von besonderer Bedeutung ist, dass dieser in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ für den gesamten Substitutionsbereich erhalten bleibt. Eine Ausnahme hiervon bildet der CeNi_9Ge_4 -Einkristall, daher werden im Folgenden nur die dotierten Proben, die kein Abflachen in γ zeigen, betrachtet. Alle bisher beschriebenen experimentellen Beobachtungen schließen zwei von drei theoretischen Ansätzen aus, die typischerweise für die Beschreibung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten herangezogen werden; 1. Die Nähe zu einem Quanten-Kritischen-Punkt [Andr93](siehe Kapitel 3.12) und 2. Unordnungsmodelle bzw. die Verteilung der Kondo-Temperatur [Bern95][Mira96](siehe Kapitel 3.10).

Im Einzelnen begründet sich der Ausschluss des Quanten-Kritischen-Punkt Szenario wie folgt: in diesem Modell sind die kollektiven magnetischen Anregungen, die beobachtete Skalierung mit der Ce-Konzentration und damit der f-Momente bis hin zum verdünnten Probensystem nicht unbeeinflusst. Gerade, weil die kollektiven ma-

agnetischen Anregungen, mit der Verdünnung durch unmagnetische Lanthan-Ionen im Verdünnungs Limit $\rightarrow LaNi_9Ge_4$ verschwinden sollten und damit Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten ausgeschlossen werden kann. Ebenfalls gegen kollektive magnetische Anregungen spricht der sehr große Cer-Cer-Abstand in der tetragonalen Kristallstruktur I4/mcm, daher wird keine Kohärenz in diesem System angenommen.

Die Betrachtung aus dem Blickwinkel eines Kondo-Unordnungs-Modells würde implizieren, dass die Verteilung der Unordnung im System $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ unabhängig von den von Cer-Atomen getragenen f-Momenten wäre, da der Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität je Cer-Atom konstant bleibt. Dies ist physikalisch sehr unwahrscheinlich und widerspricht dem Unordnungsansatz. Alle bekannten Verbindung mit f-Momenten, deren physikalischen Eigenschaften auf Unordnung basieren, verlieren über den vollständigen Verdünnungsbereich irgendwann die auf Unordnung zurückzuführenden Beiträge [Stew01]. Ein weiterer Aspekt spricht gegen dieses Modell, da sich aus einem Kondo-Unordnungs-Modell ein logarithmisches Verhalten sowohl im Sommerfeld-Koeffizienten als auch in der magnetischen Suszeptibilität ableiten würde. Die Suszeptibilität zeigt zwar über mehr als eine Dekade hinweg logarithmisches Verhalten, sättigt jedoch unterhalb von 2 K. Die untersuchten physikalischen Eigenschaften χ , c/T und ρ sättigen zudem bei unterschiedlichen Temperaturen. Alle Einzelheiten zusammen bewertet, kann man Unordnungs-Modelle für die Erklärung der gefundenen physikalischen Eigenschaften von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ mit hoher Sicherheit ausschließen.

Aufgrund der Betrachtung aller gefundenen physikalischen Eigenschaften wird ein lokales Einzelionen-Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Szenario als plausibler Erklärungsansatz für dieses Probensystem vorgeschlagen. Hierdurch und durch den hohen Wert des Sommerfeld-Koeffizienten von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ avanciert dieses System zu einem einzigartigen Mustersystem für unkonventionelle Kondo-Modelle. In diesem Zusammenhang ist insbesondere interessant, dass die isostrukturelle Verbindung $CeNi_9Si_4$

konventionelles Kondo-Fermi-Flüssigkeitsverhalten zeigt.

Zum weiteren Verständnis der im Schwere-Fermionen-System $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ zugrunde liegenden Physik wurde die elektronische Entropie aus den spezifischen Wärmekapazitäts-Daten ermittelt. Die Entropie pro mol Cer-Atome erreicht bereits bei ungefähr 3 K einen Wert von $R \ln 2$ und $2 R \ln 2$ bei ca. 20 K (Insert Abbildung 4.21). Ein so starker Entropie-Anstieg weist darauf hin, dass für das thermodynamische Verhalten unterhalb von 20 K mehr als 2 Dubletts pro Cer-Atom beteiligt sind. Eine mögliche Ursache hierfür könnte ein Grundzustands-Quartett des Ce^{3+} -Ions sein, das durch das antiprismatische Kristallfeld, gebildet durch die Ge- und Ni-Atome in der Umgebung des Cers, in zwei Dubletts aufspaltet. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, kann durch ein Kristallfeld ein bedeutender magnetischer Beitrag zur elektronischen spezifischen Wärmekapazität und Suszeptibilität geleistet werden.

Von H. Michor und E. Bauer wurden quantenmechanische Näherungsrechnungen auf Basis der Suszeptibilitätsdaten von CeNi_9Ge_4 durchgeführt. Dabei gingen sie davon aus, dass die Ce^{3+} -Ionen im tetragonalen Kristallfeld (Abbildung 3.6) von dem Hamiltonian H_{cf}

$$H_{cf} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (4.2)$$

für das Kristallfeld beschrieben werden. Der sechsfach entartete $4f^1$ Zustand des Ce^{3+} Ions mit $J = 5/2$ wird durch die Wellenfunktionen $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$ und $|\pm 5/2\rangle$ beschrieben. Für die magnetische Suszeptibilität ergaben sich aus der Berechnung für die Parameter

$$B_2^0 = 7.3 \text{ K} \quad B_4^0 = 0.09 \text{ K} \quad B_4^4 = 0.7 \text{ K} \quad (4.3)$$

als günstigste Näherung. Aus diesen Parametern leitet sich das Energieschema mit zwei tiefliegenden Dubletts in Abbildung 4.20 ab. Unter Annahme dieses Kristallfeld-Schemas wird jedoch die berechnete spezifische Wärmekapazität schlecht an die Messdaten von CeNi_9Ge_4 angepasst. Für den Tieftemperaturbereich wurde hierbei versucht, einen additiven Kondo-Beitrag für verschiedene Kondo-Temperaturen zu

$$0.986|\mp 5/2\rangle + 0.165|\pm 1/2\rangle \quad \text{=====} \quad E = 130 \text{ K}$$

$$\begin{array}{l} |\pm 3/2\rangle \quad \text{=====} \quad E = 13,7 \text{ K} \\ |\pm 1/2\rangle \quad \text{=====} \quad E = 0 \text{ K} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow A \end{array}$$

Abbildung 4.20: Für die Ce^{3+} -Ionen in einer tetragonalen Kristallstruktur ergibt sich aus der quantenmechanischen Näherung das dargestellte Kristallfeld-Energieschema.

fitten. Insgesamt führten die Bemühungen zu keinem zufrieden stellenden Ergebnis. Daraus kann zumindest geschlossen werden, dass ein einfaches additives Verhalten von Kondo-Effekt und Kristallfeld-Beitrag nicht vorliegt. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine gegenseitige Beeinflussung des Kondoeffekts und der Kristallfeldaufspaltung sein; diese kann auftreten, wenn beide Effekte im gleichen Bereich der Energieskala auftreten.

Von Desgranges und Rasul wurde ein theoretisches Modell [Desg85] (siehe auch Kapitel 3.5) zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität des Kondo-Effekts unter dem Einfluss einer Kristallfeldaufspaltung entwickelt. In Abbildung 3.6 sind die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazität für die quantenmechanische Berechnung eines Ce^{3+} Ions mit $J = 5/2$ und sechsfacher Entartung in einer nicht kubischen Kristallfeldumgebung dargestellt. Dabei ist der Funktionsverlauf für unterschiedliche Verhältnisse $A/T_K = 0, 1, 2, 4$ mit der Energiedifferenz A der Kristallfeldaufspaltung und der Kondo-Temperatur T_K aufgezeigt. Durch Anpassung der unter-

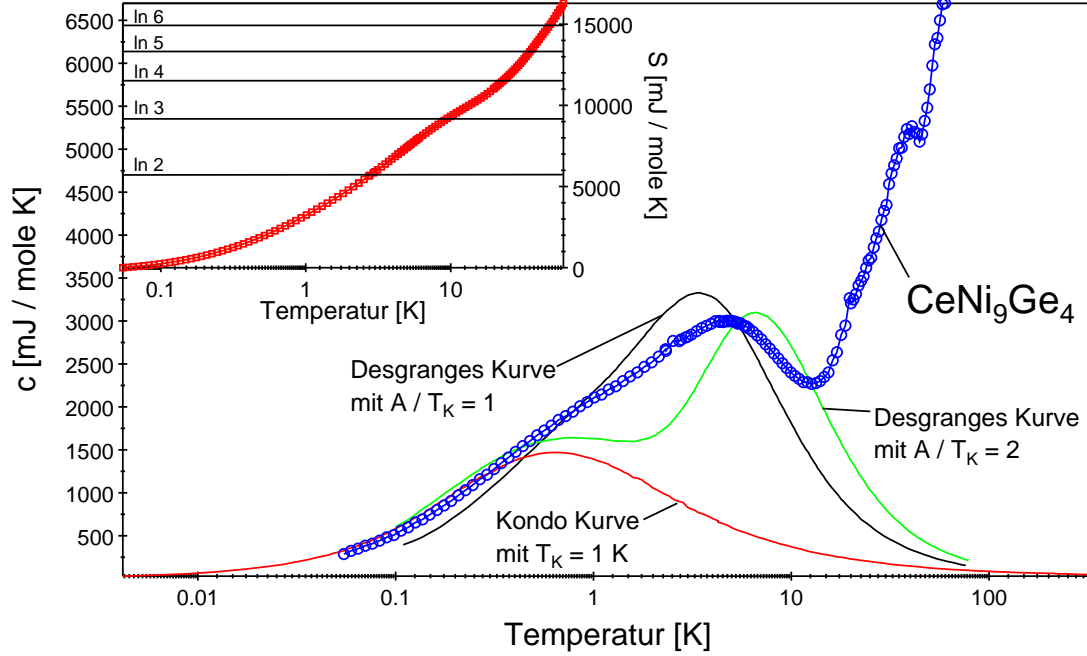


Abbildung 4.21: Für CeNi_9Ge_4 ist der elektronische Anteil der spezifischen Wärme dargestellt. Zur Veranschaulichung sind die theoretischen Kurven eines Kondo-Beitrags mit $T_K = 1 \text{ K}$ sowie die Ergebnisse nach Desgranges für ein Verhältnis von $A/T_K = 1$ und $A/T_K = 2$ gezeigt. Das Insert zeigt den Entropieverlauf über der Temperatur.

schiedlichen Verhältnisse bei gleichzeitiger Variation der Kondo-Temperatur konnte weder qualitativ noch quantitativ eine akzeptable Übereinstimmung mit den Messungen erreicht werden (siehe Abbildung 4.21). In Abbildung 4.21 ist gut zu sehen, dass zur Beschreibung des Tieftemperatur-Verlaufs der Messdaten bis 0,5 K, eine Kondo-Kurve mit $T_K \approx 1 \text{ K}$ erforderlich wäre, aber der elektronische Anteil der spezifischen Wärmekapazität zu hohen Temperaturen hin nicht mehr gut beschrieben wird. Die Desgranges-Kurve mit einem Verhältnis von $A/T_K = 1$ liegt unterhalb der spezifischen Wärmekapazität der Messergebnisse für Temperaturen unterhalb 0,5 K: Betrachtet man die Kurve mit dem Verhältnis von $A/T_K = 2$, ist zwar eine

gute Übereinstimmung bis Temperaturen von 0,5 K zu beobachten, für höhere Temperaturen sind jedoch stärkere Abweichungen gegeben. Weiter weist im Modell von Desgranges der Sommerfeld-Koeffizient für $T \rightarrow 0$ immer einen endlichen Wert wie in Fermi-Flüssigkeitssystemen auf; dass dies in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ nicht zu beobachten ist, könnte an einer sehr niedrigen Kondo-Temperatur liegen. Jedoch ist die Sättigung der magnetischen Suszeptibilität unterhalb von 1 K und der logarithmische Anstieg von $\Delta c/T$ in diesem Bereich schwer mit einem Fermi-Flüssigkeitsmodell in Einklang zu bringen. Theoretisch schließt das Modell von Desgranges und Rasul große Kristallfelder mit $\Delta_{CF} \gg T_K$ gegenüber der Kondo-Temperatur dann aus, wenn das Tieftemperatur-Energie-Verhalten von einer lokalen Fermiflüssigkeit mit einem konventionellen effektiven Spin 1/2 Kondo-Modell dominiert wird. Somit schließt die notwendige sehr niedrige Kondo-Temperatur, um die in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ zu tiefen Temperaturen noch nicht einsetzende Sättigung in $\Delta c/T$ erklären zu können, das Modell von Desgranges und Rasul für das Verhältnis $A/T_K = 0$ aus. Wie aus Abbildung 4.21 zu sehen ist, besteht die Möglichkeit, dass durch eine Desgranges-Kurve mit dem Verhältnis $A/T_K = 1.5$ eine bessere Anpassung an die Messergebnisse möglich sein könnte. Dies kann aber nicht verifiziert werden, da es bis heute keine theoretischen Veröffentlichungen für den Verlauf der Desgranges-Kurve mit einem Verhältnis $A/T_K = 1.5$ gibt.

Betrachtet man weitere Cer-Systeme mit tetragonaler Kristallstruktur und damit der Möglichkeit einer identischen lokale Kristallfeldsymmetrie am Cer-Platz, wird die Verbindung $Ce_xLa_{1-x}Cu_{2.05}Si_2$ interessant, da deren physikalischen Eigenschaften ebenfalls auf einen Einzel-Ionen Effekt zurückzuführen sind. Hier ist zu beachten, dass dieses System für hohe Ce-Konzentrationen Schwere-Fermionen-Supraleitung [Steg79] und Antiferromagnetismus [Burl94][Steg97] aufweist, während für mittlere Ce-Konzentrationen Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten gefunden wurde [Andra94]. Lediglich für einen kleinen Konzentrationsbereich $x \leq 0.09$ wird unbestreitbar ein Einzel-Ionen-Effekt [Geib01] beobachtet. Für dieses stark verdünnte

Cer-System können die gefundenen physikalischen Eigenschaften auf eine Aufspaltung des kristallelektrischen Feldes und den Kondo-Effekt zurückgeführt werden. Zur Bestimmung des Energiespektrums der Kristallfeld-Aufspaltung aus den Daten der magnetischen Suszeptibilität wird für die Ce^{3+} Ionen im tetragonalen Kristallfeld der Hamiltonian H_{CF} wie in Gleichung 4.2 herangezogen. Durch die sechsfache Entartung des magnetischen Moments ergibt sich eine Aufspaltung in drei Dubletts. Die Lösung des Hamiltonians unter Berücksichtigung der magnetischen Suszeptibilitäts-Daten führt zu der in Abbildung 4.22 gezeigten Verteilung der Energie-Eigenwerte. $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_{2.05}\text{Si}_2$ besitzt ein tiefliegendes Dublett $\Gamma_7^{(1)}$ und ein quasi

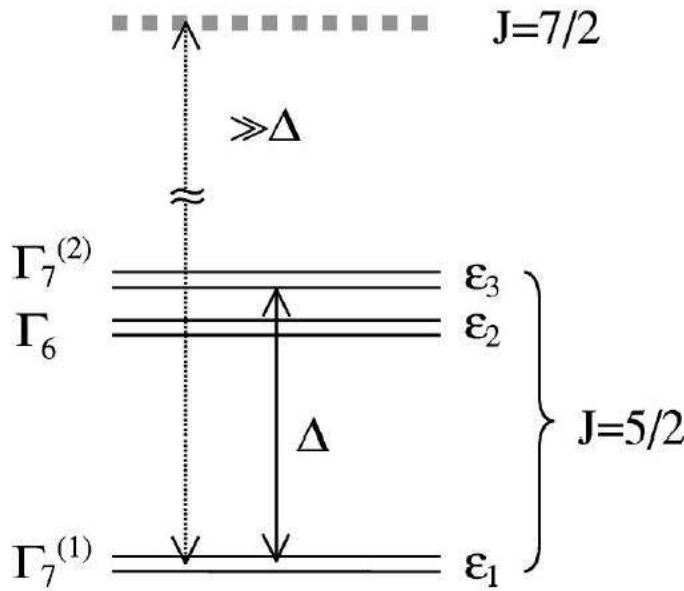


Abbildung 4.22: Die Berechnung des Kristallfeld-Energieschema für $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_{2.05}\text{Si}_2$ ergibt ein Dublett und ein quasi Quartett mit der Aufspaltungsenergie $\Delta \approx 330\text{K}$ [Geib01]

Quartett, bestehend aus zwei Dubletts $\Gamma_7^{(2)}$, Γ_6 mit einer Energieaufspaltung von ungefähr $\Delta \approx 330\text{K}$. Cer besitzt in dieser Verbindung einen minimalen Ce-Ce-Abstand

von ungefähr 4.1 Å. Beim Vergleich von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ sowie $Ce_xLa_{1-x}Cu_{2.05}Si_2$ mit $x \leq 0.09$ ist neben dem gemeinsamen Einzel-Ionen-Effekt und der tetragonalen Kristallstruktur von besonderem Interesse, dass Cer in $Ce_xLa_{1-x}Cu_{2.05}Si_2$ ein Quasi-Quartett über einem tiefliegenden Dublett ausbildet. Diese Konstellation ähnelt den Verhältnissen des $4f^1$ Zustands von Ce^{3+} in einem kubischen Kristallfeld mit einem Γ_8 Quartett und einem Γ_7 Dublett, wie dies in Abbildung 3.6 dargestellt wird. Betrachtet man die Kristallstruktur von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ in Abbildung 4.2 genau, erkennt man, dass Cer ein leicht verzerrtes kubisches Untergitter in dieser Struktur bildet. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ ähnlich wie in $Ce_xLa_{1-x}Cu_{2.05}Si_2$ ein Kristallfeld-Energieschema mit Quasi-Quartett und tiefliegendem Dublett oder sogar ein Γ_8 Quartett mit einem Γ_7 Dublett bilden könnte. Hierdurch wäre die Voraussetzung gegeben, die für $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ gefundenen Nicht-Fermi-Flüssigkeitseigenschaften in einem weiteren Modell, dem 2-Kanal-Kondo-Effekt diskutieren zu können. Nachdem durch die bisher angewandten Methoden keine eindeutige Antwort auf das Energieschema des Kristallfelds gegeben werden konnte, ist es in Zukunft von großem Interesse, dieses mit inelastischer Neutronenstreuung zu bestimmen.

Im Mai 2005 wurden von Frithjof B. Anders (Universität Bremen) theoretische Modellrechnungen [Schei05] mit den Messdaten der spezifischen Wärmekapazität und der Suszeptibilität der in dieser Arbeit vorgestellten Proben [Kill04] durchgeführt. Ziel war es, ein Modell zu finden, das den Widerspruch zwischen dem logarithmischen Verhalten der spezifischen Wärme (Nicht-Fermiflüssigkeits-Physik) und dem Abflachen in der Suszeptibilität (Fermiflüssigkeits ähnliches Verhalten) erklären kann. Ausgehend davon, dass die elektronische spezifische Wärme und die Entropie ($2R \ln 2$ unterhalb von 20 K) auf drei Dubletts mit einem tiefliegenden Quasi-Quartett hinweisen, wurde von Anders für die Numerische-Renormierungs-Gruppen Berechnungen (NRG)[Wils75] ein $SU(N=4)$ -Anderson Verunreinigungsmodell unter dem zusätzlichen Einfluss einer Kristallfeld-Aufspaltung angenommen. Bei der An-

wendung der Wilson-NRG-Berechnung auf das Anderson-Störstellen-Modell weist der Hamilton-Operator drei Komponenten auf:

$$H = H_{band} + H_{imp} + H_{hyb} \quad (4.4)$$

$$H_{band} = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha=1,2} \epsilon_{k\alpha\sigma} c_{k\alpha\sigma}^{\dagger} c_{k\alpha\sigma} \quad (4.5)$$

$$H_{imp} = \sum_{\alpha\sigma} E_{\alpha\sigma} |\alpha\sigma\rangle \langle\alpha\sigma| \quad (4.6)$$

$$H_{hyb} = \sum_{k\alpha\sigma} V_{\alpha\sigma} \left(c_{k\alpha\sigma}^{\dagger} |0\rangle \langle\alpha\sigma| + |\alpha\sigma\rangle \langle 0| c_{k\alpha\sigma} \right) \quad (4.7)$$

H_{band} beschreibt die zwei spinentarteten Bänder, H_{imp} die Dynamik der 4f-Schale des Cers unter der Annahme, dass nur der unbesetzte Zustand $|0\rangle$ und die einfach besetzten Zustände $|\alpha\sigma\rangle$ eine Rolle für die Tieftemperatur-Physik spielen. Aufgrund dieser Vereinfachung liefert die NRG-Rechnung keinen Schottky-Peak bei höheren Temperaturen. Es wird angenommen, dass sich die beidem Dubletts $|1\sigma\rangle$ und $|2\sigma\rangle$ um die Energie $\Delta = E_2 - E_1$ unterscheiden. Die Hybridisierung koppelt an die atomaren $4f^0$ - und $4f^1$ -Zustände; da keine Informationen zur Kristallfeldbildung vorliegen, wird der Einfachheit halber $V = V_{\alpha\sigma}$ unabhängig vom Kanal gesetzt. Aus der Annahme eines symmetrischen Leitungsbandes mit relativistischer Dispersion der Breite $-D, D$ ergibt sich die Andersonweite

$$\Gamma_0 = V^2 \pi \rho = V^2 \pi / (2D) \quad (4.8)$$

als Energieskala.

Durch die NRG Theorie lässt sich die dimensionslose Entropie $\bar{S} = S/k_B$ pro Cer Ion berechnen, mit der Energie-Temperatur-Beziehung: $\bar{T} = k_B T / \Gamma_0$; damit erhält man für die spezifische Wärme den Ausdruck

$$\begin{aligned} C(T) &= \gamma T = 8.31 \frac{J}{mol K^2} \frac{k_B T}{\Gamma_0} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{T}} \\ &= 8.31 \frac{J}{mol K^2} \left[\bar{T} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{T}} \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Berechnung der absoluten Größe der magnetischen Suszeptibilität gestaltet sich dagegen schwieriger. Hierbei geht man von der Zeemann-Aufspaltung der lokalen Zustände

$$E_{\alpha\sigma} = E_{\alpha} - g_{\alpha}\mu_b\sigma H \quad (4.10)$$

aus, jedoch wird g_{α} von der Linearkombination von $|5/2, m\rangle$ dominiert, welche die „quenched“ $|\alpha\sigma\rangle$ Zustände aufgrund des Kristallfeld-Effekts bilden. Der Spinoperator für jedes Kristallfeld Dublett wird definiert mit

$$S_{z\alpha} = \frac{1}{2} (|\alpha \uparrow\rangle \langle \alpha \uparrow| - |\alpha \downarrow\rangle \langle \alpha \downarrow|) \quad (4.11)$$

Der Gesamtbeitrag aller Störstellen zur Suszeptibilität ergibt sich dann zu

$$\Delta\chi = N\mu_b^2 \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \frac{\partial \langle S_{z\alpha} \rangle}{\partial \bar{H}} \quad (4.12)$$

mit $\bar{H} = \mu_B H / \Gamma_0$. Mit der NRG Methode ist es möglich, diese Gleichung zu berechnen. Zur Beschreibung der experimentellen Daten dieses Probensystems wurde folgender Fitansatz

$$\Delta\chi = g \left(\frac{\partial \langle S_{z1} \rangle}{\partial \bar{H}} + g_2 \frac{\partial \langle S_{z2} \rangle}{\partial \bar{H}} \right) \quad (4.13)$$

verwendet.

Für die NRG-Berechnungen wurden die Messdaten der $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_9Ge_4$ Probe herangezogen. Während sich der Parameter $\Gamma_0 = 714 \text{ K} = 61.6 \text{ meV}$ aus der spezifischen Wärme ergibt, wurde die Bandbreite mit $D = 50\Gamma_0 \approx 3 \text{ eV}$ als realistische Größenordnung gewählt. Die beste Übereinstimmung mit den Tieftemperatur-Daten ergab sich für die Kristallfeld-Aufspaltung $\Delta = E_2 - E_1 = 10 \text{ K}$ des Grundzustands-Dubletts $|\alpha\sigma\rangle$, die damit in der Größenordnung der Kondo-Temperatur liegt. Die Abbildungen 4.23a und 4.23b zeigen die gute Übereinstimmung der NRG Berechnung mit den Tieftemperatur Messdaten der spezifischen Wärme von $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_9Ge_4$. Für den Fit der Suszeptibilität wurde die Kristallfeld-Aufspaltung aus der spezifischen Wärme verwendet und die Parameter $g = 0.005 \text{ emu/Ce} - \text{mol}$, $g_2 = 0.5$ mit

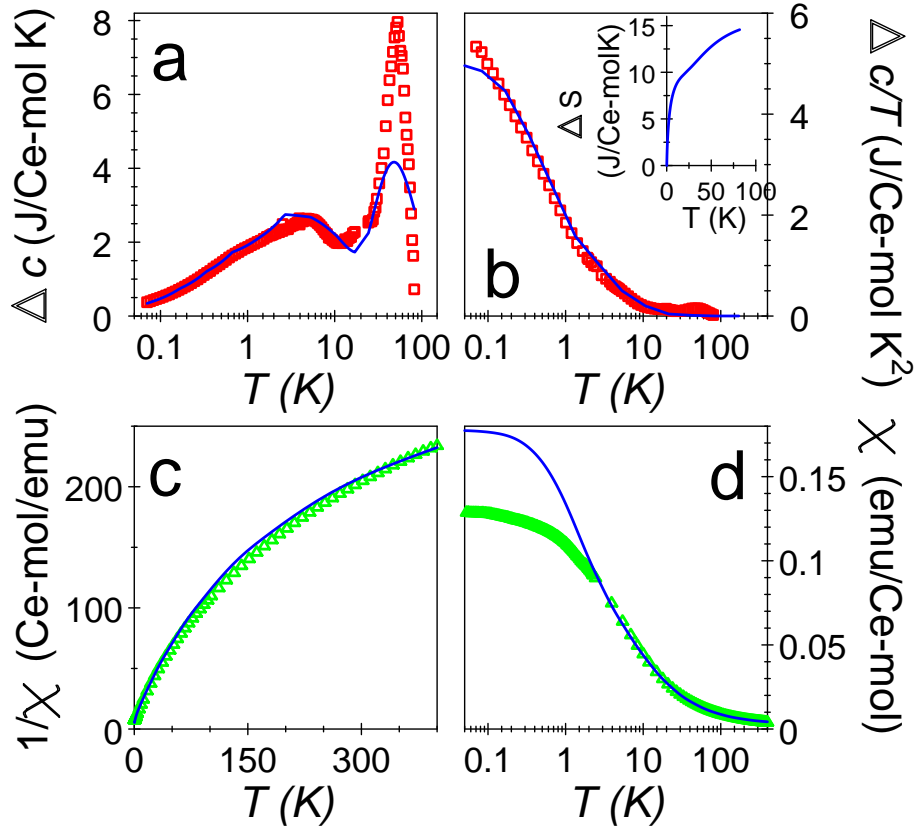


Abbildung 4.23: $CeNi_9Ge_4$: a) halblogarithmischer Plot des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme, b) der elektronische Anteil der spezifischen Wärme dividiert durch die Temperatur in halblogarithmischer Auftragung, das Insert zeigt den aus den Daten von a) berechneten elektronischen Anteil der Entropie, c) inverse Suszeptibilität über T , d) lokale Suszeptibilität; durchgezogene Linien zeigen die NRG-Fits [Schei05]

$g^2 = g_2^2/g_1^2$ gewählt. In Abbildung 4.23c und 4.23d ist der Vergleich zwischen den Messdaten und dem NRG-Fit zu sehen, wobei größere Abweichungen als bei dem Fit der spezifischen Wärme zu beobachten sind. Während die Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen noch nicht befriedigend ist, kann jedoch gezeigt werden, dass das Zusammenspiel von Kristallfeld-Effekten und Kondo-Physik zu einem Temperaturverlauf führen kann, in dem das Einsetzen von Fermiflüssigkeits-ähnlichem Verhalten in der spezifischen Wärme und magnetischen Suszeptibilität um den Faktor 10 differiert. Dies zeigt, dass ein Zusammenspiel wie beschrieben, als Ergebnis

ein Nicht-Fermiflüssigkeits ähnliches logarithmisches Verhalten in $\Delta c/T$ über einen großen Bereich zeigen kann, während es dann zu tieferen Temperaturen hin eventuell eine Fermiflüssigkeit wird.

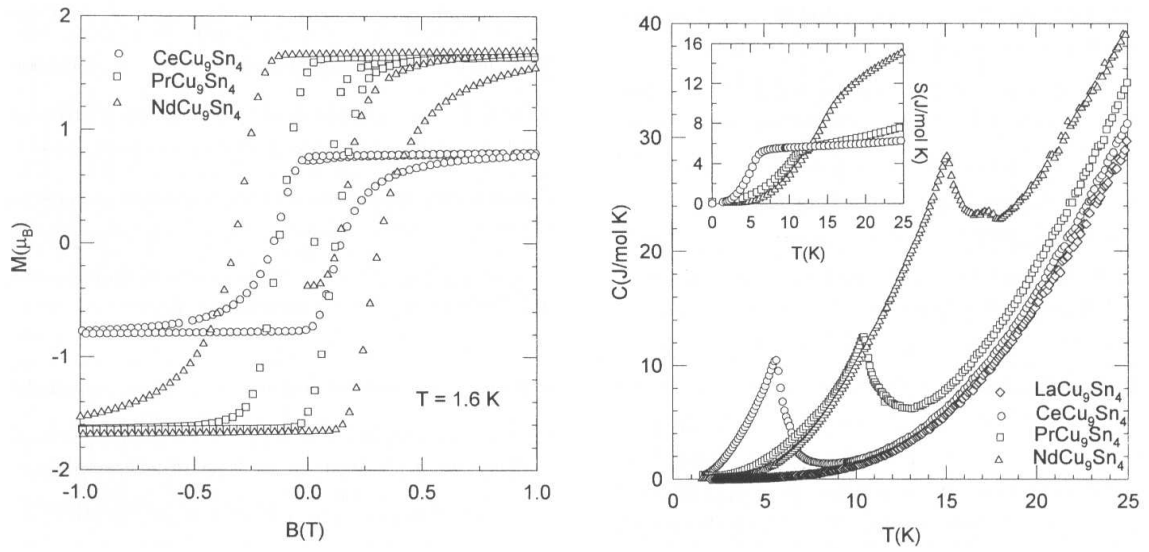
Zusammenfassend zeichnet sich diese faszinierende Kombination der gefundenen physikalischen Eigenschaften $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ als einzigartiges System an der Grenzlinie von Fermi-Flüssigkeitsverhalten zu Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Physik aus. Es kann festgestellt werden, dass die Modelle der Einzel-Ionen-Korrelationen generell theoretisch gut verstanden sind, jedoch keines dieser Modelle das außergewöhnliche physikalische Verhalten von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ umfassend beschreiben kann. In der Tat scheinen das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten der spezifischen Wärmekapazität und im Gegensatz das Fermi-Flüssigkeits ähnliche Verhalten der magnetischen Suszeptibilität unterhalb 1 K Standardbeschreibungen einer lokalen Fermiflüssigkeit auszuschließen. Aus heutiger Sicht wird ein komplexes theoretisches Modell benötigt, welches lokale Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Physik wie zum Beispiel den 2-Kanal-Kondo-Effekt mit der Kristallfeld Aufspaltung vereinigt oder Numerische-Renormierungs-Gruppen-Berechnungen (NRG), um die bemerkenswerten Tieftemperatur-Eigenschaften von $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ zu beschreiben. Zurzeit steht kein theoretisches Modell zur Verfügung, das die Daten von γ und χ vollständig reproduzieren kann, die Berechnungen des vorgestellten NRG-Anderson-Verunreinigungsmodells unter dem zusätzlichen Einfluss einer Kristallfeld-Aufspaltung zeigt die bisher beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

5 UCu₉Sn₄

5.1 Stand der Forschung

Die meisten bekannten Schwere-Fermionen-Systeme basieren auf intermetallischen Cer- bzw. Uran-Verbindungen und weisen die unterschiedlichsten Grundzustands-Eigenschaften auf, wie sie bei den theoretischen Modellen diskutiert wurden. Jüngste Untersuchungen an der ternären Verbindung CeNi₉Si₄ [Mich03] zeigten Schweres-Fermionenverhalten mit einem Sommerfeldkoeffizienten $\gamma = 155 \text{ mJ/molK}^2$, welches auf ein Kondo-Gitter zurückgeführt werden kann und dem Coqblin-Schrieffer-Modell folgt. Die Verbindungen RECu₉Sn₄ (RE=Ce, Pr, Nd) [Singh01] haben aufgrund ihrer mannigfachen elektronischen und magnetischen Eigenschaften ebenfalls großes Interesse hervorgerufen. In den Verbindungen Seltener Erden RECu₉Sn₄ (RE=Ce, Pr, Nd) wird im Gegensatz zu CeNi₉Si₄ langreichweitige magnetische Ordnung mit einer Curie-Weiss-Temperatur Θ_{cw} von 5,5 K, 10,5 K und 15 K beobachtet (Abbildung 5.1). Das ferromagnetische Verhalten ist auf die lokalisierten 4f-Elektronen zurückzuführen, da die isotype Verbindung LaCu₉Sn₄ keinerlei langreichweitige magnetische Ordnung zeigt. Zu Beginn dieser Arbeit war unter anderem von dem in Kapitel 4 vorgestellten Nicht-Fermi-Flüssigkeits-System CeNi₉Ge₄ [Mich04, Kill04] bekannt, dass es die größte bislang beobachtete spezifische Wärmekapazität $\Delta c/T \approx 5,5 \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ bei Abwesenheit jeglicher magnetischer Ordnung besitzt. Zu diesem Zeitpunkt lag noch keine Interpretation der thermodynamischen Eigenschaften vor.

Alle drei Systemklassen kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe I4/mcm

Abbildung 5.1: Das ferromagnetische Verhalten von $ReCu_9Sn_4$

vom $LaFe_9Si_4$ Struktur-Typ, welcher eine verzerrte Variante der kubischen $NaZn_{13}$ Struktur darstellt. Die Verbindungen der Seltenen Erden $RECu_9Sn_4$ weisen mit einer Größenordnung von 6.1 \AA einen großen Ionenabstand der Seltenen Erden zueinander auf; dies übertrifft noch den Ce-Ce Abstand von 5.6 \AA in $CeNi_9Si_4$ und 5.548 \AA in $CeNi_9Ge_4$. Motiviert durch die sehr interessanten Ergebnisse der Verbindung $CeNi_9Ge_4$ stellt sich die Frage, wie sich die elektronischen Eigenschaften in dem Strukturtyp I4/mcm ändern, wenn nun anstelle des 4f-Elements an derselben Kristallposition ein 5f-Element eingebaut wird. Bei der zu $CeNi_9Ge_4$ und $RECu_9Sn_4$ isotypen Verbindung UCu_9Sn_4 handelt es sich um eine neue Verbindung, die bisher in der Literatur nicht beschrieben wurde.

5.2 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterialien wurden hochreine Elemente, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, verwendet. Bei dem verwendeten Uran (Tab.2.1) wurde im 1. Arbeitsschritt die Oxidschicht auf der Oberfläche durch Ätzen in wässriger Salpetersäure entfernt. Auf-

grund der Erfahrungen bei der Herstellung von reproduzierbaren UCu_4Pd -Proben wurde das Uran in der Einkristall-Zuchtanlage unter Vakuum durch induktives Heizen im Kaltschmelztiegel geschmolzen. Zum vollständigen Ausgasen wurde das Uran für 15 bis 30 Minuten in der Schmelze gehalten. Durch das Schmelzen des Urans unter Vakuum sammeln sich auch sonstige Verunreinigungen auf der Oberfläche der Schmelze. Diese Verunreinigungen an der Oberfläche wurden anschließend in einer mit Uranfilter versehenen Handschuhbox nass auf Schleifpapier abgeschliffen. Das auf diese Weise gereinigte Uran diente dann als Ausgangsmaterial für die Probenherstellung im Lichtbogenofen.

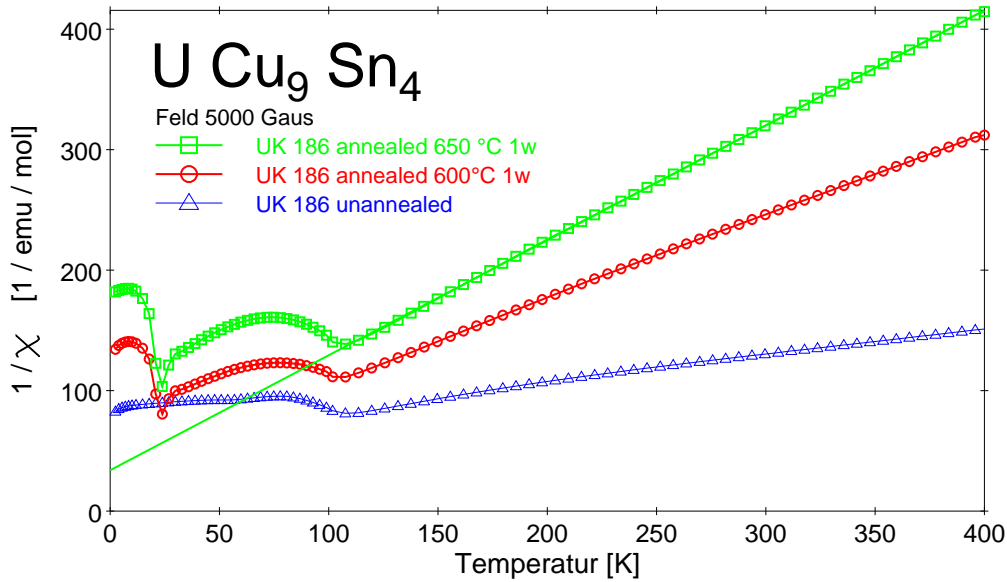


Abbildung 5.2: Die inverse dc-Suszeptibilität für polykristalline UCu_9Sn_4 Proben in einem Feld von $0,5 \text{ T}$ zeigt die Ausbildung von zwei Übergängen in Abhängigkeit von der Art der Wärmebehandlung der Proben

Da es sich bei UCu_9Sn_4 um eine neue Verbindung handelt, wurden umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss der Wärmebehandlung bei der Probenpräparation unternommen. Die Proben wurden in eine Tantalfolie eingewickelt und unter Vakuum in einem Quarzglas bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils für mindestens eine Woche einer Wärmebehandlung unterzogen.

Messungen mit dem SQUID-Magnetometer zeigen, dass sich durch die Wärmebehandlung in der dc-Suszeptibilität zwei Übergänge herausbilden. Die Ergebnisse der untersuchten Proben zeigen, dass die bei 650 °C eine Woche lang wärmebehandelte Probe die maximale Ausprägung der beiden beobachteten Übergänge aufweist. Höhere Temperaturen (z.B. 700 °C) oder längere Zeiten bei der Wärmebehandlung zeigten keinen weiteren Einfluss mehr (Abbildung 5.2).

Es wurde auch unter großen Anstrengungen versucht, die Verbindung UNi_9Ge_4 herzustellen, da diese als direktes Vergleichssystem von $CeNi_9Ge_4$ von großem Interesse ist. Trotz Verwendung unterschiedlicher Herstellungsmethoden (wie arc-melting, Schmelzen in der Einkristall-Zuchtanlage) gelang es nicht, UNi_9Ge_4 in der tetragonalen $I4/mcm$ -Struktur herzustellen. Alle Proben zeigten bei der Analyse durch Röntgenbeugung einen sehr hohen Anteil an Fremdphasen, die auch durch Wärmebehandlung nicht wesentlich reduziert werden konnten.

5.3 Kristallographische Ergebnisse

Die Ergebnisse aus Röntgenbeugungs-Untersuchungen an Pulver-Proben aus früheren Arbeiten [Singh01] zeigten, dass die Verbindungen $RECu_9Sn_4$ ($RE=Ce, Pr, Nd$) in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$ vorliegen. Hierbei befinden sich die Seltenen-Erd-Ionen auf den 4a Plätzen, die Kupfer-Ionen besetzen drei unterschiedliche Plätze 16l, 16k und 4d, während die Zinn-Ionen die 16l Plätze besetzen.

Beispielhaft für $RECu_9Sn_9$ ist in Abbildung 5.3 die Kristallstruktur von $NdCu_9Sn_9$ [Singh01] dargestellt. Die Neodym-Ionen, die als große Kreise dargestellt sind, bilden entlang und senkrecht zur c -Achse parallele Flächen. Die Kupfer- und Zinn-Ionen, die sich jeweils zwischen zwei Neodym-Schichten befinden, können als Ikosaeder dargestellt werden. In der Aufsicht auf die Elementarzelle parallel zur c -Achse ist deutlich zu sehen, dass die Ikosaeder zweier Schichten nicht übereinander liegen, sondern verschränkt sind. Weiterhin ist bekannt, dass der geringste Abstand der

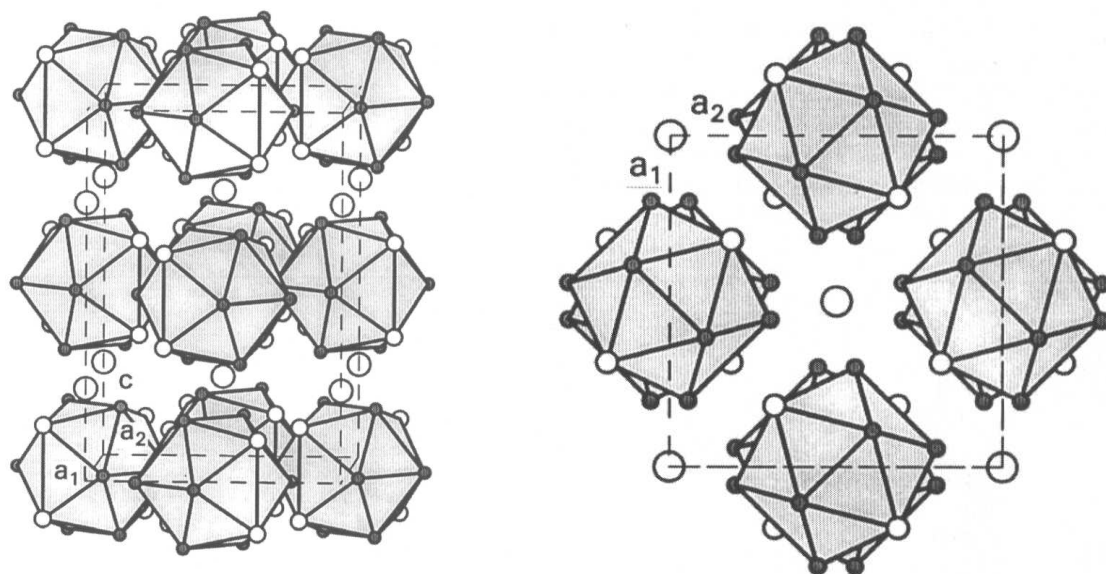


Abbildung 5.3: Die tetragonale Kristallstruktur $I4/mcm$ von $NdCu_9Sn_4$. Durch die großen Kreise sind die Nd-Ionen dargestellt, durch die mittleren offenen Kreise Sn, durch die kleinen schwarzen Kreise Cu. Die Kristallachsen sind mit a_1, a_2 und c bezeichnet [Singh01]

Neodym-Ionen zu benachbarten Kupfer- oder Zinn-Ionen in der Größenordnung von ca. 3.5 Å liegt und eine direkte Überlappung mit den 5f-Orbitalen ausgeschlossen ist. Der minimale Abstand der Kupfer- und Zinn-Ionen untereinander dagegen beträgt ca. 2.5 Å.

Die Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen an UCu_9Sn_4 zeigen für die wärmebehandelten polykristallinen Proben dieselbe tetragonale kristallographische Punktgruppe $I4/mcm$. Aus Abbildung 5.4 ist deutlich zu sehen, wie sich aus der unbehandelten Probe durch eine Wärmebehandlung die tetragonale Kristallstruktur bildet. Ebenso weichen die Gitterparameter mit $a = 8.600$ Å und $c = 12.359$ Å von UCu_9Sn_4 nur geringfügig von denen der bereits bekannten Seltenen-Erd-Verbindungen (siehe Tabelle 5.1) ab. Hieraus lässt sich folgern, dass die Abstände der einzelnen Ionen innerhalb der Elementarzelle zueinander annähernd denen der bekannten Verbindungen $RECu_9Sn_4$ ($RE = Ce, Pr, Nd$) entsprechen. In UCu_9Sn_4 liegt der gefundene

System	Gitterkonstanten (\AA)		
	a	c	
$LaCu_9Sn_4$	8,266	12,382	[Singh01]
$CeCu_9Sn_4$	8,602	12,357	[Singh01]
$PrCu_9Sn_4$	8,600	12,345	[Singh01]
$NdCu_9Sn_4$	8,594	12,343	[Singh01]
UCu_9Sn_4	8,600	12,359	

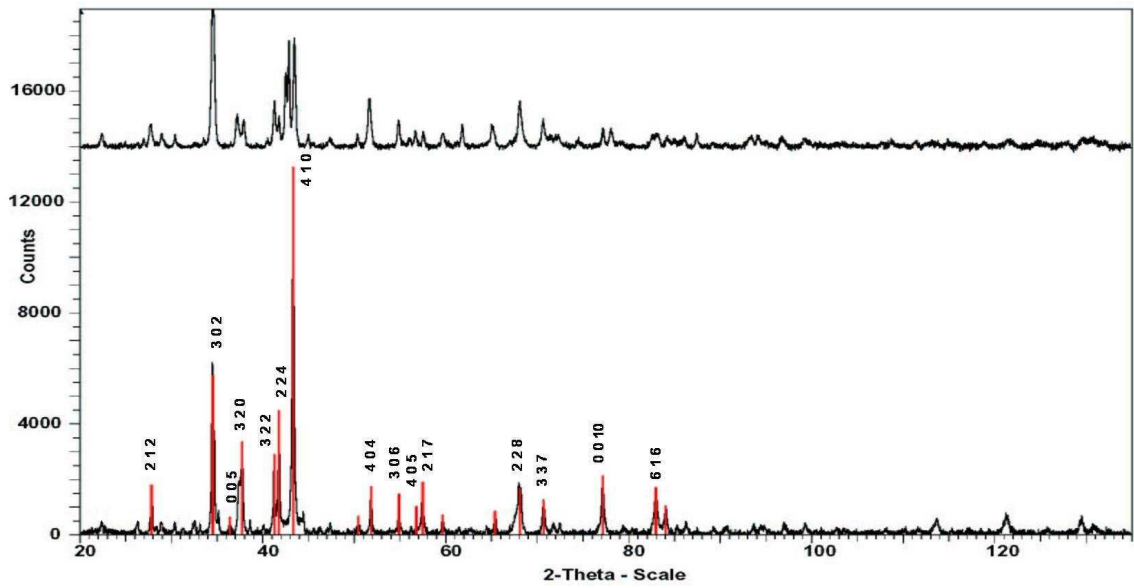
Tabelle 5.1: Vergleich der Gitterkonstanten von den isotypen Verbindungen $RECu_9Sn_4$ 

Abbildung 5.4: Röntgendiffraktogramm von UCu_9Sn_4 in Bragg-Brentano Messgeometrie und Verwendung von $Cu\ k_\alpha$ -Strahlung. Oben ist die „as cast“-Probe direkt nach dem Zusammenschmelzen dargestellt. Die unten dargestellte Messung wurde an einer Probe nach einer Wärmebehandlung über eine Woche bei $650^\circ C$ durchgeführt. Rote Linien markieren die indizierten Braggintensitäten.

Uran-Uran-Abstand mit ca. 6.1 Å weit über dem Hill-Limit von 3.6 Å für Uran und ist damit wie auch der Cer-Cer-Abstand mit 5.548 Å in CeNi₉Ge₄ erheblich größer wie in üblichen 4f-/5f-Verbindungen.

5.4 Magnetische Messungen

5.4.1 Temperaturabhängige Suszeptibilität

Die dc-Suszeptibilität von UCu₉Sn₄ weist zwei ausgeprägte Übergänge bei den Temperaturen 105 K und 22 K auf (Abbildung 5.5). Oberhalb des Übergangs bei 105 K folgt die Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz. Das hieraus gewonnene effektive magnetische Moment μ_{eff} beträgt $2.9 \mu_B$ und die paramagnetische Curie-Temperatur Θ_P von -35 K (Abbildung 5.6). Da die isotype Verbindung LaCu₉Sn₄ keinerlei ma-

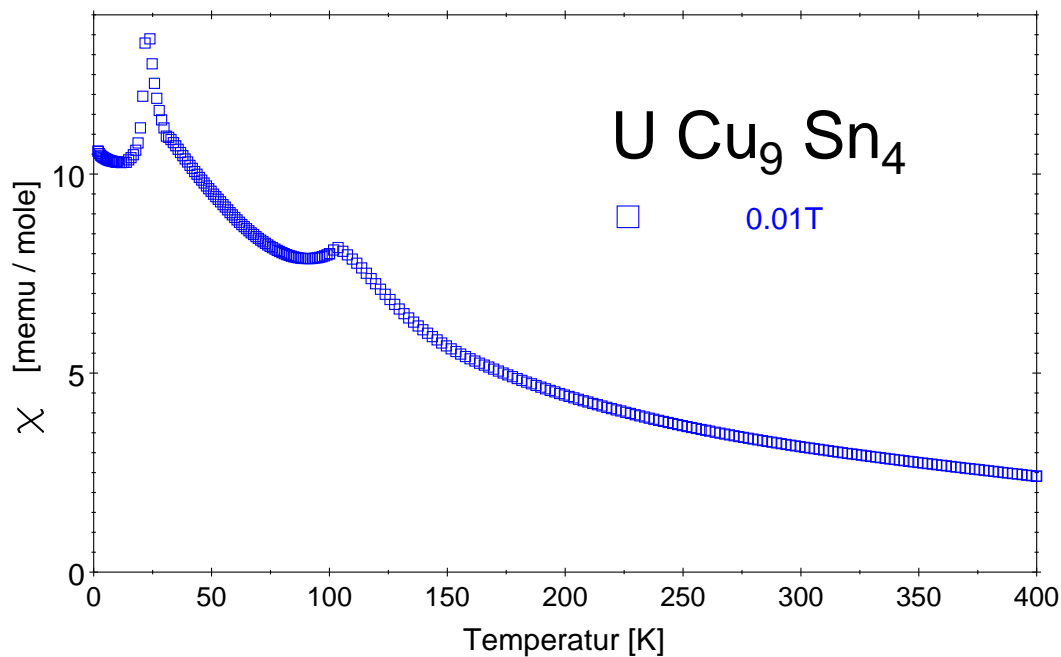


Abbildung 5.5: Die dc-Suszeptibilität im System UCu₉Sn₄ in einem äußeren magnetischen Feld von 0.01 T. Es werden zwei Übergänge bei 105 K und 22 K beobachtet.

agnetische Ordnung aufweist, ist das gefundene magnetische Moment allein auf die Uran-Ionen zurückzuführen.

Für Uran-Ionen sind drei elektronische Konfigurationen f^1 , f^2 und f^3 bekannt, welche ein effektives magnetisches Moment von $2.54 \mu_B$ (f^1), $3.58 \mu_B$ (f^2) und $3.62 \mu_B$ (f^3) besitzen. Das beobachtete Moment von 2.9 liegt hierbei zwischen dem (f^1) und (f^2) Zustand.

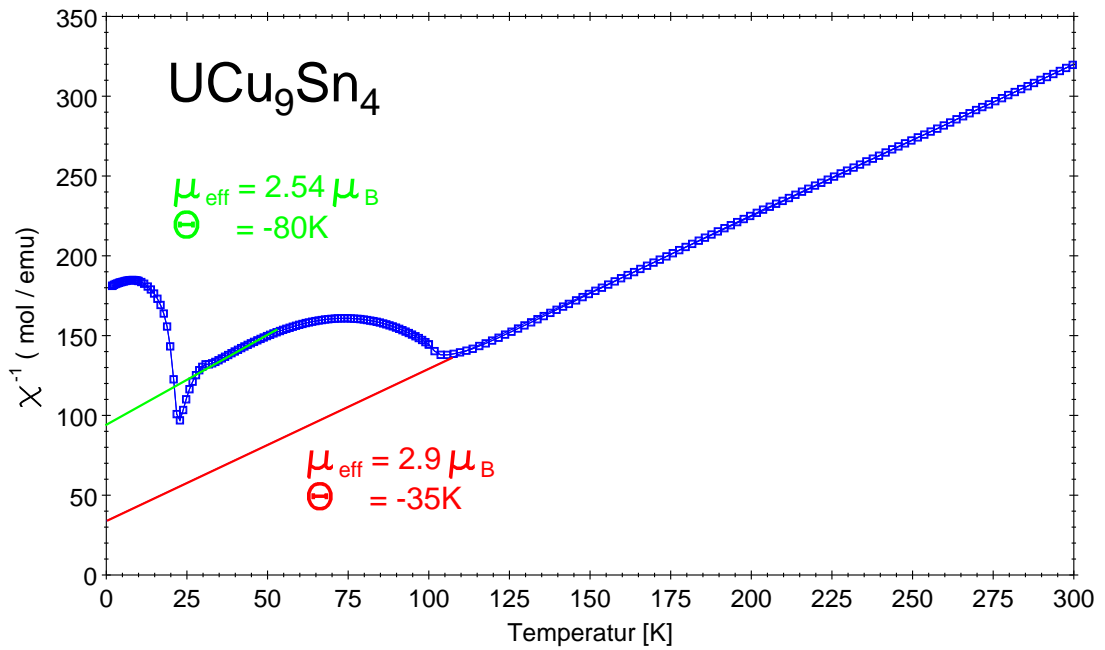


Abbildung 5.6: Die inverse dc-Suszeptibilität zeigt oberhalb 105 K Curie-Weiss-Verhalten mit einem effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$. Zwischen 30 K und 45 K beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$

Oberhalb des Übergangs bei 22 K ist ein weiterer linearer Verlauf in der inversen Suszeptibilität zu beobachten. Die Auswertung des Bereichs zwischen 30 K und 45 K zeigt ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$ mit einer Curie-Temperatur $\Theta_P = -80K$. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Übergang bei 105 K auf einen Valenz-Übergang von einem gemischtvalenten f^1/f^2 Zustand zu einem f^1 Zustand hinweist.

Um detailliertere Aussagen über den Charakter der beiden beobachteten Übergänge in UCu_9Sn_4 treffen zu können, wurden zusätzliche Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften vorgenommen. So zeigt die dc-Suszeptibilität ($\frac{M}{B}$) in verschiedenen äußeren magnetischen Feldern, dass der Übergang bei 105 K unbeeinflusst von den angelegten Feldern (0,5 bis 7 Tesla) erhalten bleibt (Abbildung 5.7). Insgesamt wird ein identischer Verlauf der Suszeptibilität im Temperatur-Bereich von 300 K bis 32 K bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern beobachtet. Der zweite Übergang bei 22 K zeigt hierbei jedoch ein völlig anderes Verhalten; mit steigenden äußeren Magnetfeldern wird zuerst die Übergangstemperatur leicht zu tieferen Temperaturen hin verschoben, während gleichzeitig das Tieftemperatur-Limit der Suszeptibilität steigt (Insert Abbildung 5.7). Bei einem äußeren Magnetfeld von 2 Tesla

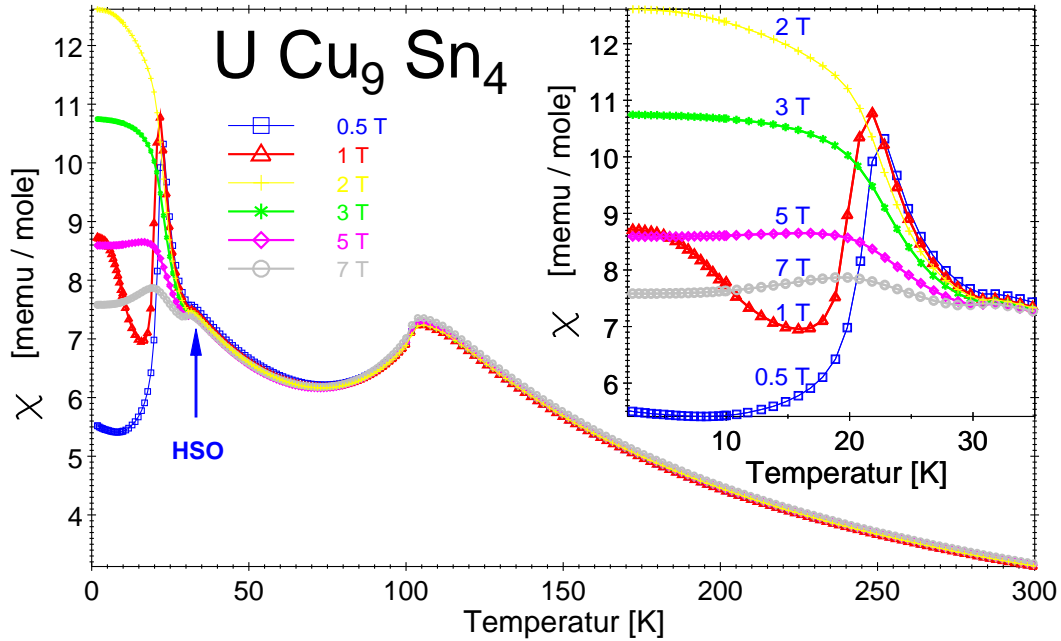


Abbildung 5.7: Die dc-Suszeptibilität unter dem Einfluss von äußeren magnetischen Feldern (0,5 bis 7 Tesla). Bei 32 K ist die Ausbildung einer Schulter zu beobachten. Das Insert zeigt die Unterdrückung des Übergangs bei 22 K.

wird der Übergang vollständig unterdrückt. Wird das äußere Feld weiter erhöht, sinkt das Tieftemperatur-Limit auf 7,6 memu/mol bei 7 Tesla. Erste Vermutungen weisen auf einen magnetfeldabhängigen Übergang von einem antiferromagnetischen zu einem ferromagnetischen Zustand hin. Für genauere Aussagen sind hierfür Magnetisierungs-Messungen erforderlich.

5.4.2 Magnetisierung

Die Magnetisierungs-Messung bei Feldern von -7 Tesla bis +7 Tesla und einer konstanten Temperatur von 35 K zeigte einen linearen Verlauf ohne hysteretisches Auftreten (Abbildung 5.8). Dies verweist auf einen paramagnetischen Zustand und mit den Ergebnissen der inversen Suszeptibilität darauf hin, dass es sich bei 105 K um

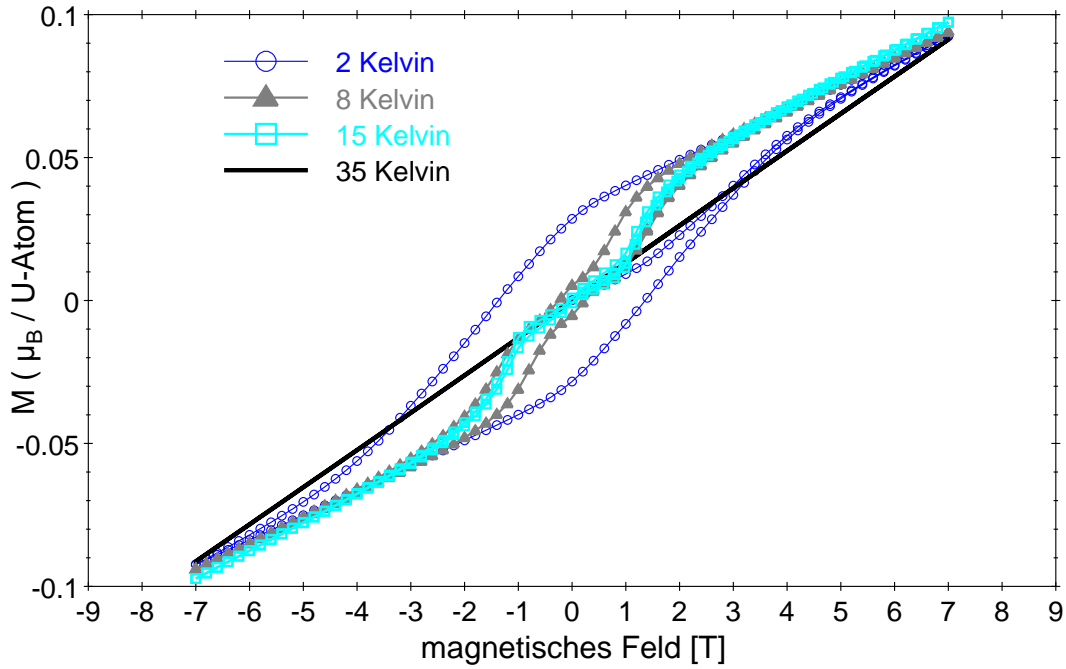


Abbildung 5.8: Das Magnetisierungsverhalten von UCu_9Sn_4 in Feldern von -7 T bis 7 T zeigt metamagnetisches Verhalten und eine gekantete antiferromagnetische Phase unterhalb von 8 K.

einen Valenz-Übergang aus dem zwischenvalenten Zustand f^1/f^2 in den f^1 Zustand handelt. Hierfür spricht auch, dass dieser Übergang unbeeinflusst vom äußeren Magnetfeld ist. Für Temperaturen unterhalb von 22 K wird kein linearer Verlauf in der Magnetisierungs-Kurve mehr beobachtet. Langsam bildet sich eine ferromagnetische Phase zu tiefen Temperaturen aus, bei 2 K ist die Hysterese-Kurve mit einer remanenten Polarisation vollständig ausgebildet. Diese Ausbildung von ferromagnetischen Domänen ist für die Unterdrückung des Übergangs bei 22 K mit steigendem äußeren Feld verantwortlich.

Aus der Hysterese-Schleife für 2 K lässt sich ein kleines Sättigungsmoment von $M_{sat} \approx 0,03\mu_B$ ermitteln.

5.4.3 Zero-field / field-cooling

Der konstante Verlauf der dc-Suszeptibilität im Tieftemperatur-Limit bei 2 K (Insert Abbildung 5.7) gab einen Hinweis darauf, dass der Verlauf der Suszeptibilität von UCu_9Sn_4 von der Vorgeschichte abhängen könnte. Daher wurden die Proben im Nullfeld auf 2 K abgekühlt, die Messung der Suszeptibilität zu hohen Temperaturen hin durchgeführt und anschließend nochmals zu tiefen Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen für Felder von 1 und 3 Tesla unterhalb von 8 K eine ausgeprägte zero-field-cooled / field-cooled (zfc/fc)-Aufspaltung. Ein ähnlicher Verlauf kann auch bei Spingläsern beobachtet werden. Um weiteren Aufschluss hierüber zu erlangen, wurden von Herrn Dr. J.Hemberger ac-Suszeptibilitätsmessungen an UCu_9Sn_4 vorgenommen. Nachdem keine frequenzabhängige Verschiebung des Maximums bei Frequenzen zwischen 1 Hz und 15 Hz in der temperaturabhängigen ac-Suszeptibilität beobachtet wird, können Frustrations-Effekte als Ursache für die zfc/fc-Aufspaltung ausgeschlossen werden.

Deutlich zu sehen ist in Abbildung 5.9 die Ausbildung einer Schulter bei 32 K, die bei allen Suszeptibilitätsmessungen von UCu_9Sn_4 beobachtet wurde.

Um den Ursprung der Phasenübergänge weiter interpretieren zu können, müssen

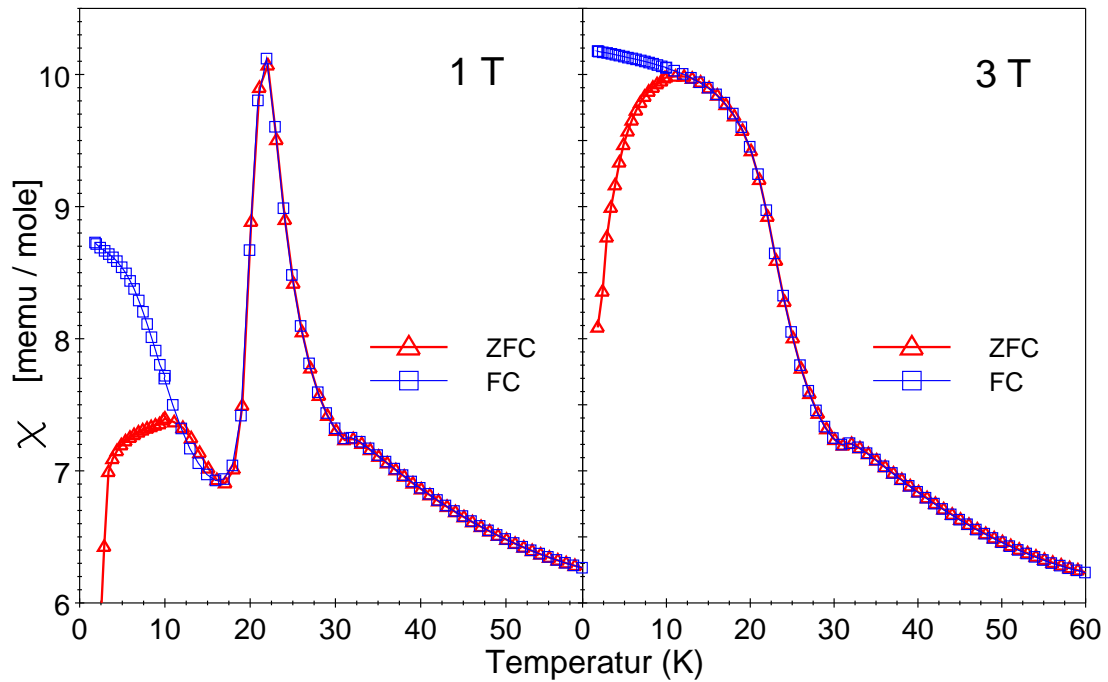


Abbildung 5.9: *zfc / fc-Aufspaltung der dc-Suszeptibilität von UCu_9Sn_4 unterhalb von 8 K bei äußeren Feldern von 1 und 3 Tesla*

die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazitätsmessungen einbezogen werden.

5.5 Spezifische Wärme

An der polykristallinen Probe von UCu_9Sn_4 wurde die Spezifische Wärmekapazität mit der Relaxationsmethode im Temperaturbereich von 2 K bis 400 K im PPMS gemessen (Abbildung 5.10); um die in der Suszeptibilität beobachteten Übergänge zu erfassen, wurde die Temperaturdifferenz zwischen Addenda und Block (Wärmebad) im Bereich des Übergangs stark reduziert (auf 0,2%).

Korrespondierend zur Suszeptibilität kann in der spezifischen Wärmekapazität bei 105 K deutlich eine signifikante Anomalie beobachtet werden. Die erwarteten Übergänge bei 22 K und 32 K sind nicht direkt in der spezifischen Wärme c er-

kennbar. Da die Messergebnisse in diesem Bereich vom phononischen Anteil der spezifischen Wärme dominiert werden, wurde dieser wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben mit einem Debye- und zwei Einsteintermen an die Messergebnisse angepasst. Für die Einheitszelle mit 14 Atomen ergeben sich 42 mögliche Freiheitsgrade, dabei entfallen auf den Debye-Anteil 3 Freiheitsgrade, entsprechend der unterschiedlichen Anzahl und Masse der Cu- und Sn-Atome wurden zwei Einstein-Terme mit 27 bzw. 12 Freiheitsgraden berücksichtigt. Aus der Computerberechnung ergibt sich eine optimale Anpassung bei $\Theta_{\text{Debye}} = 151 \text{ K}$, $\Theta_{\text{Einstein}} = 130 \text{ K}$ und $\Theta_{\text{Einstein}} = 209 \text{ K}$. Durch den Abzug dieses berechneten Phononen-Anteils von den Messwerten erhält man den separierten elektronischen Anteil der spezifischen Wärmekapazität wie in Abbildung 5.11 dargestellt.

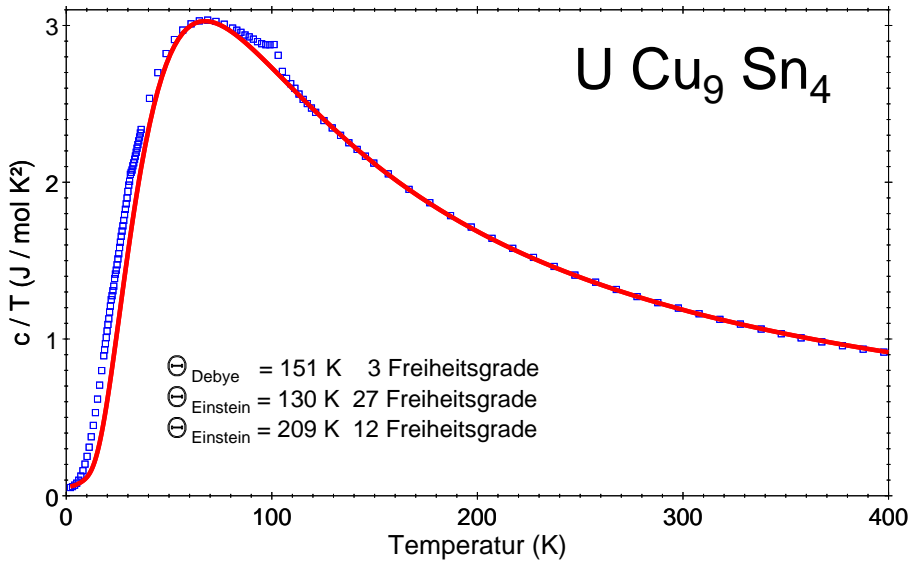


Abbildung 5.10: Spezifische Wärme von UCu_9Sn_4 aufgetragen als c/T gegen T . Die durchgezogene Linie zeigt die Berechnung des Phononenbeitrags unter Verwendung eines Debye- und zweier Einstein-Terme

Im separierten elektronischen Anteil von Δc lassen sich jetzt auch deutlich die Anomalien bei 22 K und 32 K erkennen, korrespondierend zu den Ergebnissen der

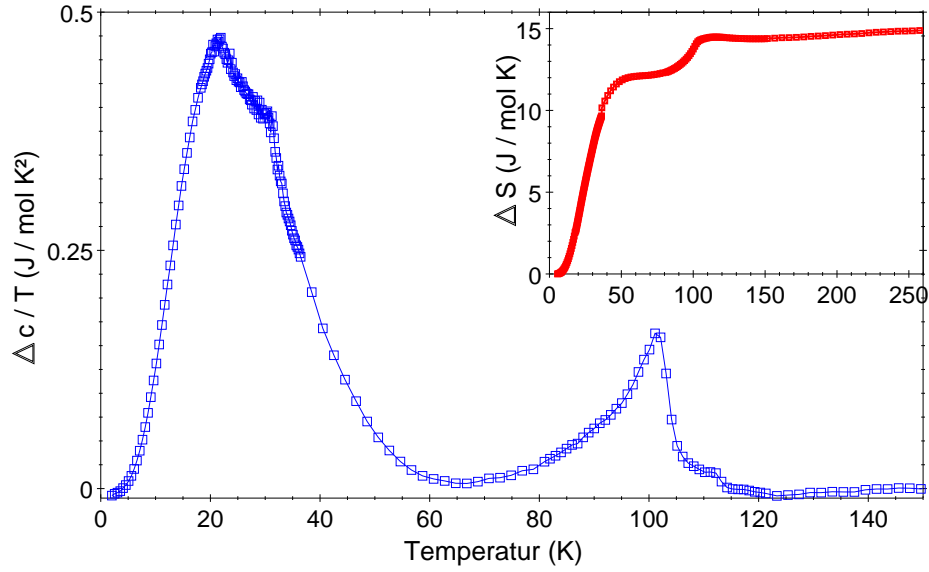


Abbildung 5.11: Der elektronische Beitrag $\Delta c/T$ zeigt drei Anomalien bei 22 K, 32 K und 105 K. Das Insert zeigt die Entropie des magnetischen Beitrags ΔS pro Uran-mol

dc-Suszeptibilitätsmessungen. Aus dem elektronischen Anteil der spezifischen Wärmekapazität wurde durch numerische Integration die Entropie des elektronischen Beitrags berechnet (Insert von Abbildung 5.11). Bei der Temperatur von 50 K wird ein Entropiebeitrag $\Delta S = 2 R \ln 2$ pro mol Uran-Atome erreicht. Dies weist auf ein Kristallfeld mit zwei tiefliegenden Dubletts hin, wie es auch in $CeNi_9Ge_4$ gefunden wurde [Kill04].

Die Entropie der Anomalie bei 105 K beträgt lediglich $\Delta S = 0,5 R \ln 2$ pro mol Uran-Atome. Diese Entropie-Differenz entspricht der Hälfte der Entropie, die bei einem antiferromagnetischen Übergang mit einem effektiven Gesamt-Spin $1/2$ auftritt. Dies unterstützt die Annahme, dass es sich bei dieser Anomalie um einen Valenzübergang von einem gemischten f^1/f^2 zu einem f^1 Zustand handelt; dies wird ebenfalls durch die Änderung des effektiven magnetischen Moments von $\mu_{eff} = 2.9 \mu_B$ zu $\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$ untermauert.

5.6 Diskussion

Durch die gemeinsame Betrachtung aller Ergebnisse aus den Suszeptibilitäts-, Magnetisierungs- und Spezifischen-Wärmekapazitäts-Messungen sowie der Entropieberechnung kann für UCu_9Sn_4 die folgende Interpretation abgeleitet werden.

Bei Temperaturen oberhalb von 105 K liegt in UCu_9Sn_4 ein klares Curie-Weiss-Verhalten mit einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 2.9 \mu_B$ vor, welches einem gemischten f^1/f^2 Zustand entspricht. Aus dem Vergleich mit der isotypen Verbindung LaCu_9Sn_4 , die keinerlei langreichweitige Ordnung aufweist, müssen die beobachteten magnetischen Effekte den 5f-Elektronen der Uran-Atome zugeschrieben werden. Bei dem magnetfeldunabhängigen Übergang im Bereich von 105 K handelt es sich um einen Valenz-Übergang in einen f^1 Zustand mit einem $\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$; dies wird einerseits durch die inverse Suszeptibilität und andererseits durch den Entropiebeitrag von $\Delta S = 0,5 R \ln 2$ pro mol Uran-Atome aus der spezifischen Wärmekapazität begründet.

Unterhalb von 32 K streben jedoch die antiferromagnetischen Fluktuationen zu langreichweitiger Ordnung, was sich durch die Ausbildung einer Schulter in der Suszeptibilität zeigt (Abbildung 5.7, 5.9). Die Anomalie in $\Delta c/T$ bei dieser Temperatur (Abbildung 5.11) und der von dem Magnetfeld unabhängige Übergang in χ weisen auf den Beginn einer helikalen Spin-Ordnung HSO bei 32 K hin [Hem03]. Diese Spinreorientierung wird ebenfalls untermauert durch den phononenbereinigten beginnenden Anstieg von c/T unterhalb 50 K. Der scharfe Peak in der dc-Suszeptibilität bei 22 K ist auch charakteristisch für einen Übergang zweiter Ordnung in eine entsprechend kommensurable antiferromagnetische Struktur. Bei hohen äußeren Magnetfeldern (≥ 3 T) tritt ein Übergang vom paramagnetischen Verhalten direkt in den gekanteten Zustand bereits bei 32 K auf. Das für die magnetischen Eigenschaften beschriebene Verhalten wird ebenfalls durch die Daten aus der spezifischen Wärmekapazität untermauert, wobei der Entropiebetrag von $\Delta S = 2 R \ln 2 = R \ln 4$ pro

mol Uran-Atome ein starker Hinweis auf zwei tiefliegende Dubletts liefert [Kill04/3].

Die Ausbildung einer ferromagnetischen Phase unterhalb von 22 K in Feldern >0.5 Tesla könnte durch einen metamagnetischen Übergang beschrieben werden, der von der spontanen Bildung kleiner ferromagnetischer Domänen begleitet ist. In diesem Temperaturbereich wachsen die ferromagnetischen Domänen im äußeren Feld. Auf Grund der starken Spin-Bahn-Kopplung der Uran-Atome, die in UCu_9Sn_4 für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich sind, weisen die Domänen-Wände eine starke Trägheit und damit ein langsames Wachstum auf. Dies wird auch durch die zfc/fc -Aufspaltung unterhalb von 8 K in der dc-Suszeptibilität erhärtet, die als spontane Bildung von kleinen lokalen ferromagnetischen Domänen in einer gekanteten antiferromagnetischen Phase erklärt werden kann. Für dieses Szenario spricht auch das Auftreten einer magnetischen Hysterese mit dem Übergang vom reinen zum gekanteten Antiferromagnetismus mit einem Spin-Flop-Übergang bei 15 K. Hierzu passt ebenfalls das Öffnen der Hysterese-Schleife unterhalb von 8 K mit einem spontanen Moment $M_{sat} \approx 0,03\mu_B$ [Kill04/3].

Aus den vorliegenden Ergebnissen sieht man, dass es in UCu_9Sn_4 leicht möglich ist, durch Anlegen äußerer magnetischer Felder einen Spin-Flop zu erzeugen. Da in der Suszeptibilität eine Sättigung auf sehr hohem Niveau vorliegt (siehe Abbildung 5.7), kann bei sehr tiefen Temperaturen und Abwesenheit äußerer magnetischer Felder dieser Spin-Flop bereits durch die internen Kristall-Felder induziert werden, was wiederum auf einen gekanteten Antiferromagnetismus hinweist.

All diese Ergebnisse sind starke Indizien dafür, dass in UCu_9Sn_4 ein magnetfeldinduzierter gekanteter Antiferromagnetismus vorliegt.

6 $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$

6.1 Ausgangssituation

Nach der Entdeckung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten durch Unterdrückung eines antiferromagnetischen Übergangs im Schweren-Fermionen-System $\text{U}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pd}_3$ Anfang der 90er Jahre begann eine intensive Suche nach Verbindungen, die ebenfalls dieses Verhalten aufweisen [Andr91, Seam91]. Im System $\text{U}_{1-x}\text{Y}_x\text{Pd}_3$ wurde die Unterdrückung des antiferromagnetischen Übergangs durch Verdünnung der magnetischen Momente erreicht. Von Andraka und Stewart [Andr93] wurde deshalb die antiferromagnetische Schwere-Fermionen-Verbindung UCu_5 [Ott85] als Ausgangspunkt für Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten ausgewählt. UCu_5 mit einem Sommerfeld Koeffizienten $\gamma(1.4 \text{ K}) \approx 400 \text{ mJ/molK}^2$ [Andr92] besitzt einen antiferromagnetischen Übergang mit $T_N \approx 15 \text{ K}$, der auf die 5f Momente der Uran-Ionen zurückzuführen ist. Ein weiterer Übergang wird bei einer Temperatur von 1 K beobachtet, dessen Ursache von Löhneysen [Löhn99] mit einer magnetischen Strukturänderung beschrieben wird. Ziel von Andraka und Stewart war es, durch Dotierung die Übergänge bei 1 K und 15 K zu unterdrücken, um einen logarithmischen Temperaturverlauf zu erreichen. Durch das Ersetzen der Cu-Ionen mit Pd (bis $x=2.3$) wird unter Beibehaltung der kubisch-flächenzentrierten AuBe_5 -Kristallstruktur (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) der antiferromagnetische Übergang bis $x = 1$ stetig unterdrückt und T_N zu tiefen Temperaturen hin verschoben. In der Nähe der stöchiometrischen Verbindung UCu_4Pd verschwindet der antiferromagnetische Übergang mit $T_N \rightarrow 0$ (Abbildung 6.1). Damit

war UCu_4Pd das erste System, das entdeckt wurde, in dem Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten beobachtet werden kann, welches nicht auf Verdünnung der magnetischen Momente der f-Atom-Plätze basiert. UCu_4Pd ist neben $Y_{1-x}U_xPd_3$ [Andr91] und $CeCu_{6-x}Au_x$ [Löhn96] ein Vorzeige-System für die Diskussion von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Von Andraka und Stewart wurde 1993 in UCu_4Pd Nicht-

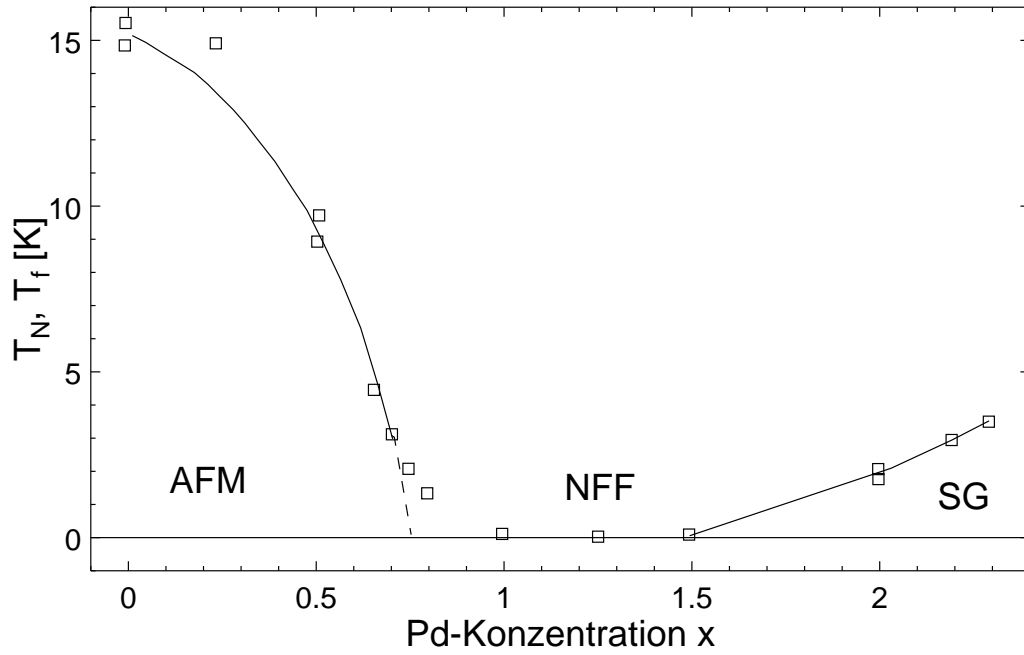


Abbildung 6.1: Phasendiagramm von $UCu_{5-x}Pd_x$ nach [Voll00]. Im Bereich kleiner Pd-Konzentrationen liegt Antiferromagnetismus (AFM) vor, für große Pd-Konzentrationen Spinglasverhalten (SG). Dazwischen befindet sich der NFF-Bereich.

Fermi-Flüssigkeitsverhalten bis zu einer Temperatur von 0.33 K festgestellt. Sie beobachteten jedoch keine logarithmische Divergenz, sondern konnten ihre Daten mit einem Potenzgesetz in c/T und χ beschreiben [Andr93], worauf sie auf die Nähe zu einem antiferromagnetischen Phasenübergang als Erklärung schlossen. Eine weitere Besonderheit im System $UCu_{(5-x)}Pd_x$ besteht in dem für die Konzentrationen $x > 1.5$ beobachteten Spinglasverhalten (Abbildung 6.1).

Andraka und Stewart [Andr93] schlugen in ihrem Ursprungsartikel zunächst vor,

UCu₄Pd in einem quantenkritischen Punkt-Szenario (siehe Kapitel 3.12) zu diskutieren. Hierfür sprach die Unterdrückung des antiferromagnetischen Übergangs zu $T_N \rightarrow 0$ K in UCu₄Pd. Weiterhin folgte die spezifische Wärmekapazität im Bereich von 300 mK bis 10 K und die Suszeptibilität im Bereich von 1.8 K und 10 K einem Potenzgesetz $\gamma \propto T^{-\delta}$, $\chi \propto T^{-\delta}$ mit einem Exponenten $\delta = 0.32$. Auch der Widerstand zeigte kein T^2 -Verhalten wie es für Fermiflüssigkeiten bekannt ist. Das lineare Temperaturverhalten des Widerstands mit $\rho = \rho_0 - AT$ weist ebenfalls auf Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten hin, wie es im QCP Szenario vorausgesetzt wird.

Bernal et al. [Bern95] postulierten eine Verteilung der Kondo-Temperatur, um die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung für unterschiedliche Temperaturen in UCu₄Pd beschreiben zu können. Mit den auf der Verteilung der Kondo-Temperatur gründenden Fit-Parametern konnten von Bernal et al. [Bern95] und MacLaughlin et al. [MacL96] die inhomogene NMR Linienbreite bis auf einen Faktor 2 erklärt werden. Durch μ SR-Messungen von MacLaughlin et al. [MacL98] konnte nachgewiesen werden, dass UCu₄Pd nicht vollkommen geordnet in der kristallinen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ vorliegt und Unordnung in diesem System eine wichtige Rolle spielt. Sie interpretierten die spezifischen Wärmedaten von Stewart und Andraka als $c \propto \ln T$ Verhalten und konnten mit der Verteilung der Kondo-Temperatur sowie dem Kondo-Disorder-Modell [Mira96] die Ergebnisse vermeintlich gut beschreiben.

Castro Neto schlug ein ebenfalls auf Unordnung basierendes Modell der Griffith-Phasen zur Beschreibung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens in UCu₄Pd vor [Cast98]. Bei Griffith-Phasen handelt es sich um magnetische Cluster in einer paramagnetischen Phase, wie in Kapitel 3.11 beschrieben. In diesem Modell ist die Temperatur-Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität und Suszeptibilität durch ein Potenzgesetz ($C/T \propto \chi \propto T^{-1+\lambda}$) bestimmt.

EXAFS-Messungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) von Booth et al. [Booth98] bestätigten die Existenz von kristallographischer Unordnung in UCu₄Pd, die auf Platztausch von ca. 24% der Palladium- und Kupfer-Atome zwischen den

beiden unterschiedlichen Be-Plätzen in der $AuBe_5$ Struktur zurückzuführen ist. Im Kapitel 6.3 „Kristallographie“ wird hierauf genauer eingegangen.

Chau [Chau98] verfeinerte elastische Neutronen-Diffraktometrie-Daten mit der Rietveld-Analyse. Bei der von Chau untersuchten Probe wurde ein Platztausch auf den beiden unterschiedlichen Be-Plätzen in der Höhe von 17.1 % bei der Besetzung zwischen den Palladium- und Kupfer-Atomen festgestellt. Dies ist zwar ein geringerer Wert, wie ihn MacLaughlin und Booth bei ihren Proben ermittelt haben, dennoch stellt eine Fehlbesetzung von 17.1 % auch weiterhin einen hohen Grad an Unordnung dar.

Neben der kristallographischen Unordnungsbetrachtung wurde in diesem Zusammenhang auch die in $UCu_{5-x}Pd_x$ beobachtete zero-field-cooled / field-cooled Aufspaltung und frequenzabhängige Suszeptibilität mit einbezogen. Die für die ungetemperten Proben ($x > 0.6$) gefundene Frequenzverschiebung des Maximums in der temperaturunabhängigen ac-Suszeptibilität weist ebenfalls auf das Vorhandensein von Unordnung hin. Die in der Suszeptibilität deutlich nachzuweisende zero-field-cooled / field-cooled Aufspaltung, zeigt eine Änderung der Freezing-Temperatur mit der Pd-Konzentration. S. Koerner [Körn01] konnte mit Messungen der dc- und ac-Suszeptibilität zeigen, dass das Vorhandensein einer zero-field-cooled / field-cooled Aufspaltung nicht per se auf Spinglasverhalten schließen lässt, da auch in der reinen antiferromagnetischen Phase beispielsweise bei einer Pd-Konzentration von $x = 0.6$ eine von der Probenvorgeschichte abhängige Aufspaltung in der Suszeptibilität beobachtet wird. Durch die unterschiedliche Feldabhängigkeit der zero-field-cooled / field-cooled Aufspaltung lässt sich Antiferromagnetismus und Spinglasverhalten in den Proben unterscheiden. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal kann die unterschiedliche Übergangstemperatur in der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme herangezogen werden. Während für antiferromagnetische Systeme diese beiden Übergangstemperaturen in etwa übereinstimmen, wird bei Spingläsern in der spezifischen Wärmekapazität eine ca. 20-30 % höhere Temperatur als die aus der

Suszeptibilität bestimmte Freezing-Temperatur erwartet. Dieser Temperaturunterschied kann ebenfalls im Spinglas-Bereich des Phasendiagramms beobachtet werden (Abbildung 6.2). Ein entscheidendes Kriterium für das Vorliegen von Spinglasverhalten ist jedoch die Frequenzverschiebung des Maximums in der temperaturabhängigen ac-Suszeptibilität. Durch diese Merkmale lässt sich deutlich antiferromagnetisches Verhalten im Phasendiagramm mit Pd-Konzentrationen bis $x = 1.1$ abgrenzen. Ab einer Pd-Konzentration von $x > 1.5$ mit einer klaren Frequenzverschiebung des Maximums beginnt dann das Spinglas-Regime (Abbildung 6.2). Während die Aufspaltung in der dc-Suszeptibilität beim AFM nur unwesentlich von äußeren Magnetfeldern, sowohl in der Höhe des Maximums als auch im Grad der Aufspaltung abhängt, wird z.B. bei einer Pd-Konzentration von $x = 2.3$ im Spinglas-Regime eine starke Reduzierung des Maximums und Verschwinden der Aufspaltung mit steigendem äußeren Magnetfeld beobachtet. Das Verhalten von $\text{UCu}_{2.7}\text{Pd}_{2.3}$ vor allem in der dc-Suszeptibilität entspricht dem für Spingläser erwarteten Verhalten [Chow86].

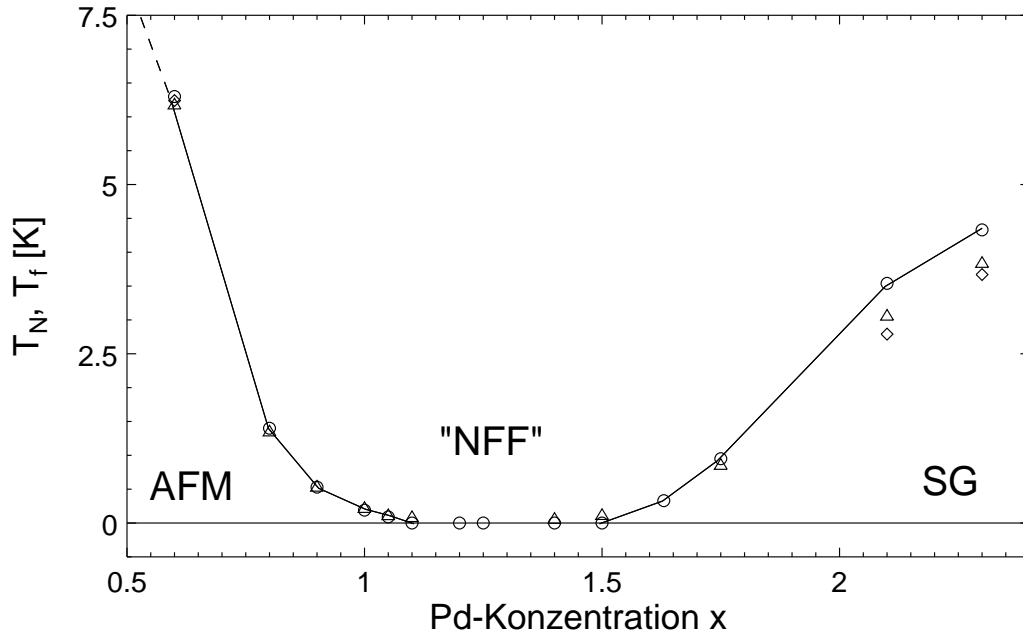


Abbildung 6.2: Phasendiagramm von $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ [Körn01].

Die Ergebnisse von Weber et al. [Weber01] zeigten, dass die Frequenzverschiebung des Maximums der ac-Suszeptibilität in ungetempertem UCu_4Pd durch Tempern aufgehoben wird; damit wurde die Vermutung früherer Arbeiten widerlegt, dass ein Spinglasanteil bereits ab einer Pd-Konzentration im Bereich $0.80 < x < 1.10$ möglich ist.

Weiterführend zur Unordnungsproblematik wurden für UCu_4Pd Proben von A.Weber und S.Körner [Weber01] am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory EXAFS Messungen durchgeführt [Booth02]. Die getemperte UCu_4Pd Probe weist zwar eine Reduzierung des Platztausches um 30 % gegenüber der nicht wärmebehandelten Probe auf, jedoch zeigt sie absolut immer noch eine 20 %ige Besetzung der 4c-Plätze mit Kupfer-Atomen. Hierbei ist aber zu beachten, dass aufgrund des Fehlerbalkens dieser Wert zwischen 15 % und 25 % schwanken kann. Diese Proben weisen also einen vergleichbaren Unordnungsgrad auf wie die von Chau untersuchten Proben.

Trotz vielfältiger Anstrengungen in den vergangenen Jahren ließ sich zwar durch Proben temperung der Platztausch zwischen den Cu- und Pd-Atomen auf den Be-Plätzen und damit die Unordnung signifikant auf 17 % reduzieren, jedoch konnte der Einfluss von Unordnung auf das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Parallel zu Untersuchungsergebnissen der Probe dieser Arbeit zeigten andere Veröffentlichungen weiterhin einen substantiellen Anteil von Unordnung (ca. 20 %) an dort beschriebenen Proben [Aron01, MacL02, Han03]. Weiterhin besteht auch noch Unklarheit darüber, ob in ungetempertem UCu_4Pd ein reiner antiferromagnetischer Übergang vorliegt und nicht doch noch der Einfluss von Spinglasverhalten präsent ist, so wie dies v.Löhneysen gefordert hat, in dem er den Übergang bei 200 mK einem Spinglaszustand zuschreibt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher weiter auf die zentrale Rolle der Unordnung im System UCu_4Pd und die daraus resultierende Gültigkeit der unterschiedlichen theoretischen Modelle eingegangen werden. Hierzu sollen durch unterschiedliche Präpa-

rationsverfahren alle zur Verfügung stehenden Möglichkeiten herangezogen werden, um die Probenqualität weiter zu steigern, mit dem Ziel, den Grad der Unordnung in UCu_4Pd zu minimieren. Dabei werden Untersuchungsmethoden wie Rietveld-Analyse und inelastische Neutronenstreuung herangezogen, um über die Analyse des Unordnungs-Grades die Probenqualität zu verifizieren. Aufgrund einer Anfrage von N. Bernhoeft wurde die Herausforderung angenommen, eine große, möglichst homogene Probe herzustellen, die für Neutronen-Untersuchungen am ILL in Grenoble geeignet ist. Weiter werden Entropie-Betrachtungen angestellt, um Aufschluss über den antiferromagnetischen Übergang und den eventuellen Einfluss von Spinglasverhalten zu erlangen.

6.2 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial wurden hochreine Elemente verwendet (siehe Kapitel 2.1.1). In einer Handschuhbox wurde die Oberfläche des abgereicherten Urans gereinigt, die lila-farbene Oxydschicht wurde mittels salpetriger Säure entfernt. Die vorgereinigten Uranstücke wurden in einem Lichtbogenofen aufgeschmolzen, die sich hierbei an der Oberfläche gebildete leichte Schlackeschicht wurde ebenfalls mit salpetriger Säure entfernt. Nach dem Wiegen der gereinigten Uran-Pallets wurden diese bis zur weiteren Verarbeitung unter Vakuum in einem Exicator gelagert. Die im Lichtbogenofen zusammengeschmolzenen polykristallinen Proben von $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ wurden insgesamt dreimal gewendet und erneut aufgeschmolzen, um eine bessere Homogenisierung zu erreichen. Anschließend wurden die Proben in Tantalfolie gewickelt und in einem Quarzglasrohr unter Vakuum einer Wärmebehandlung unterzogen. Um eine reproduzierbare Probenqualität zu erreichen, wurde UCu_4Pd bei Temperaturen von $T = 850^\circ \text{C}$, 800°C , 700°C , 650°C und 600°C getempert und mit Pulver-Röntgenbeugungsstudien charakterisiert. Die beste Probenqualität wurde dabei bei einer Wärmebehandlung von 600°C über einen Zeitraum von 14 Tagen ermittelt. Folglich

wurden alle zu untersuchenden Proben diesem Temperprogramm unterzogen. Für Entropieuntersuchungen wurden polykristalline Proben mit Stöchiometrien von $x = 0.5, 0.6, 0.8$ und 1.0 ungetempert und getempert hergestellt. Mit Hilfe der alternativen Bridgman-Methode, mit der in einem unter Argon-Atmosphäre verschweißten Tantal-Zylinder die einzelnen Metalle aufgeschmolzen werden, konnte dabei keine verbesserte Probenqualität erzielt werden.

Für Neutronen-Diffraktometrie-Untersuchungen am Reaktor von Grenoble wurden zwei unterschiedlich präparierte Proben von UCu_4Pd mit der Masse von je ca. 20 g hergestellt. Hierbei wurde das Uran zunächst wie zuvor beschrieben, gereinigt, danach wurde das Uran im Tiegel der Einkristall-Zuchtanlage (Kapitel 2.1.2) für mehrere Minuten unter Vakuum aufgeschmolzen. Mit einem Massenspektrometer wurde das Ausgasen der Probe unter Vakuum beim Aufschmelzen beobachtet und die gasförmigen Produkte analysiert. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass sich Verunreinigungen als Schlacke auf der Oberflächen gebildet haben. Die Schlackeablagerung wurde anschließend mit salpetriger Säure entfernt. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt, bis sich auf der Oberfläche keine Schlacke mehr gebildet hat. Die beiden weiteren Elemente Kupfer und Palladium wurden jeweils im Lichtbogenofen in stöchiometrischer Einwaage zu einer Kugel vorgeschmolzen. Für die Neutronen-Diffraktometrie-Untersuchungen, die Aufschluss über den Grad der vorhandenen Unordnung liefern sollten, wurden die beiden Proben bei unterschiedlicher Schmelzumgebung hergestellt. Bei Probe #1 wurden die drei Ausgangselemente im Tiegel der Einkristall-Zuchtanlage unter 0,5 bar Argon-Atmosphäre für ca. eine Minute aufgeschmolzen und abgekühlt. Die Probe #2 wurde hingegen unter Vakuum in der Einkristall-Zuchtanlage mit dem Ziel aufgeschmolzen, durch langsamere Abkühlraten eine höhere Proben-Homogenität zu erreichen. Durch die hieraus resultierende annähernd doppelt so lange Abkühlzeit (nach ca. 60 s, nicht mehr rotglühend) ergab sich eine sehr gute Proben-Homogenität. Von beiden Proben wurde aus der Mitte eine dünne Scheibe für die Messungen der Suszeptibilität, spezifischen Wärmeka-

pazität etc. herausgeschnitten. Jeweils eine Halbkugel der Proben wurde in einem Quarzglasrohr unter Vakuum bei 600° C für 14 Tage getempert, während die zweite Hälfte für Vergleichszwecke unbehandelt blieb.

Weiter wurde versucht, einen Einkristall von UCu_4Pd mit dem Czochralski-Verfahren zu ziehen, um durch elastische Neutronenstreuung den antiferromagnetischen Peak zu verifizieren. Der zylindrische Kristallkörper wurde in ca. 1 cm lange Stücke gesägt und die Schnittflächen poliert. Mit einem Polarisations-Mikroskop wurden die von Korngrenzen gebildeten Bereiche ermittelt und diese mit einer Laue-Kamera auf einkristalline Phasen untersucht. Es konnten aber keine größeren einkristallinen Phasen gefunden werden, so dass es fraglich ist, mit dem Czochralski-Verfahren einen Einkristall von UCu_4Pd herstellen zu können.

6.3 Kristallographie

6.3.1 Struktur von $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$

Die ternäre Verbindung $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ kristallisiert bis zu einem Palladium-Anteil von maximal $x=2.30$ in der kubisch-flächenzentrierten AuBe_5 -Struktur mit der kristallographischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$. In dieser Struktur besetzen die 5 Beryllium-Atome die unterschiedlichen 4c- und 16e-Wyckoff-Positionen (siehe Abbildung 6.3). Während die Uran-Atome die Gold-Plätze (4a) des AuBe_5 -Strukturtyps besetzen, verteilen sich die Palladium- und Kupfer-Atome auf die beiden Beryllium-Plätze. In UCu_4Pd befinden sich im Fall einer ideal geordneten Probe die Kupfer-Atome ausschließlich auf den 16e-Positionen und die Palladium-Atome auf den 4c-Plätzen. Die in Abbildung 6.3 dargestellte Struktur zeigt, dass diese auch durch zwei ineinandergreifende um ein $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ verschobenen fcc-Gitter jeweils der 4a-Plätze (Uran) und 4c-Plätze (Cu/Pd) beschrieben werden kann. Die Lücken in der Diamantstruktur sind mit Cu_4 -Tetraedern und Pd-Atomen in den Oktanden gefüllt [Booth98].

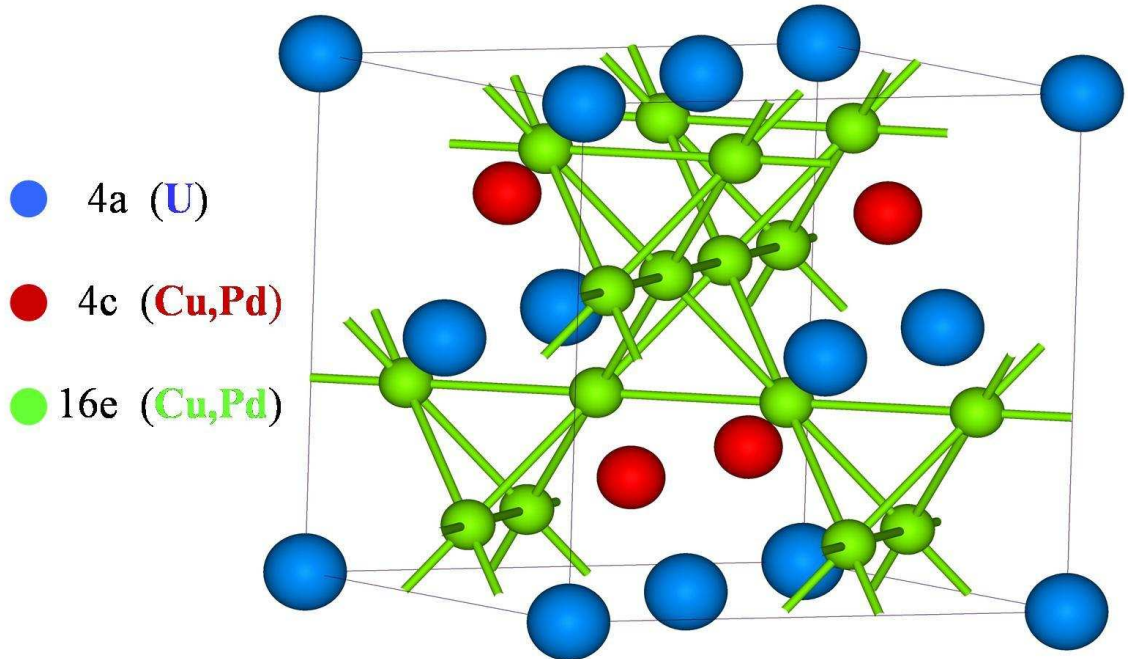


Abbildung 6.3: Die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur von $UCu_{5-x}Pd_x$. Durch die Verbindungslinien sind auch die Tetraeder zu erkennen, die von 16e Plätzen gebildet werden.

Jeder der 4a- und der 4c-Plätze besitzt jeweils zwölf 16e-Plätze als nächste Nachbarn mit einem Abstand von $\sim 2.93 \text{ \AA}$ in UCu_5 , wobei je drei 16e-Plätze die Dreiecksfläche eines Tetraeders bilden [Booth98]. Ein 4a-Platz besitzt vier 4c-Plätze als Nachbarn beziehungsweise ein 4c-Platz vier 4a-Plätze mit einem Abstand von $\sim 3.06 \text{ \AA}$ (UCu_5). In der Kristallstruktur des Systems $UCu_{5-x}Pd_x$ ist es daher lediglich für $x = 1$ möglich, eine stöchiometrische Besetzung der 4c-Plätze nur mit Pd und der 16e-Plätze nur mit Cu zu erreichen und somit eine vollständig kristallographisch-geordnete Struktur zu bilden. Diese Besetzung in UCu_4Pd ohne Platztausch zwischen Cu und Pd ist nur gegeben, wenn keine Unordnungseffekte auftreten.

Aus Untersuchungen mit elastischer Neutronenstreuung [Chau98] und NMR - Untersuchungen [Umar87, Bern95] ist bekannt, dass die 4c-Plätze bevorzugt von

den Palladium-Atomen besetzt werden, die auch im Vergleich zu Kupfer den größeren Atomradius aufweisen. Für UCu_4Pd stellte sich früh die kontrovers diskutierte Frage, ob UCu_4Pd geordnete Untergitter entsprechend der stöchiometrischen Präparation besitzt und inwieweit Unordnung in der Verbindung vorliegt. Diese Frage ist gerade im Hinblick auf die für die Erklärung der physikalischen Eigenschaften herangezogenen theoretischen Modelle von Bedeutung, da einige von ihnen auf dem Auftreten von Unordnung basieren. Nachdem die prinzipielle Besetzung der 4c- und 16e-Plätze sowohl mit Pd und Cu bekannt war, zeigten μSR Relaxations-Messungen [MacL98] und EXAFS-Messungen [Booth98], dass bis zu 24 % der 4c-Plätze mit Kupfer-Atomen besetzt sind; dieser hohe Grad des Platztausches zwischen den Kupfer- und Palladium-Atomen stärkte die auf Unordnung basierenden Modelle in der Interpretation von UCu_4Pd . Bei getemperten Proben konnte jedoch eine Reduzierung des Platztausches auf 17 % beobachtet werden [Weber01, Booth02]. Anhand der sorgfältig präparierten Proben ist eine weitere Verbesserung der Homogenität zu erwarten.

6.3.2 Rietveld Analyse

Die im Rahmen dieser Arbeit unter Vakuum hergestellte und getemperte Probe #2 wurde für eine Rietveld-Analyse vorbereitet, um einen genaueren Aufschluss über die Qualität zu erhalten. Sie wurde in der Handschuhbox in einem Achatmörser un-

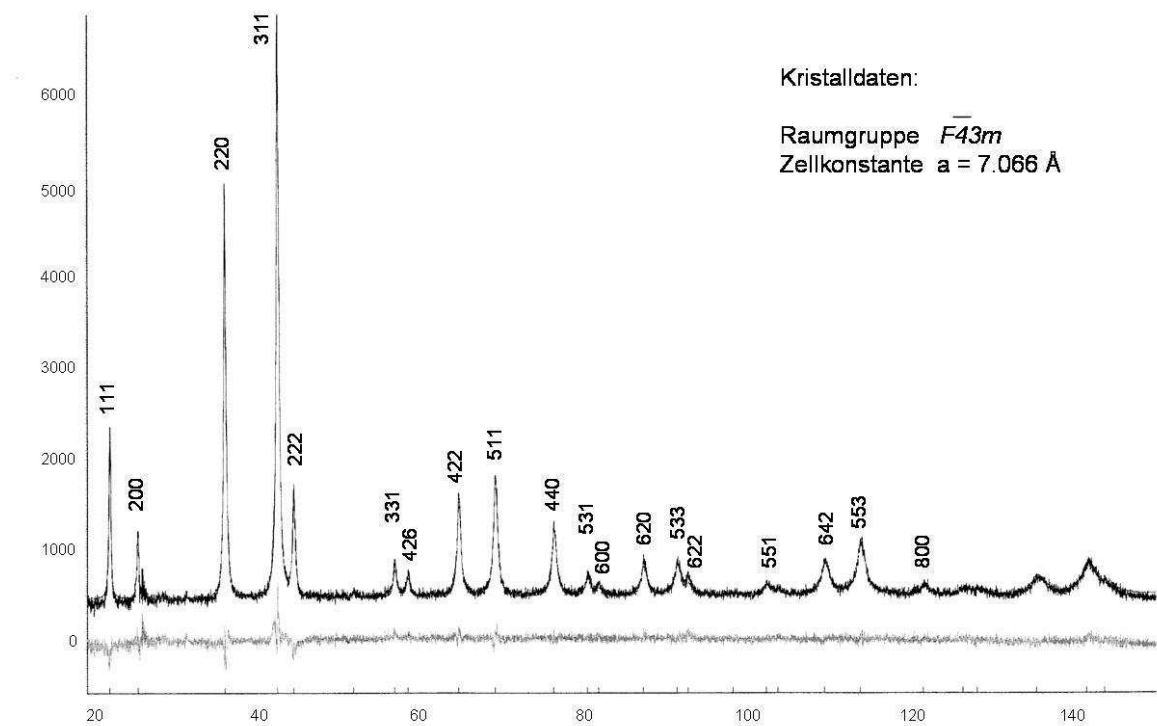


Abbildung 6.4: Die Rietveld-Verfeinerung der Röntgen-Peaks von UCu_4Pd für das ungeordnete Modell.

gleichmäßige Körnung sicherzustellen, wurde die gemörserte Probe mit unterschiedlichen Nylongeweben gesiebt und in einen Kunststoff-Probenhalter gefüllt. Die Probe wurde zur Vermeidung von Kontaminationen mit einer dünnen Zellophan-Folie abgedeckt. Durch Röntgen-Diffraktometrie-Messungen in der Bragg-Brentano Geometrie über 30 h wurde sichergestellt, dass für die Rietveld-Analyse ein ausreichendes Signal-/Untergrund-Verhältnis erzielt wird. Bei der Rietveld-Analyse werden nicht nur die integralen Braggintensitäten als Funktion des Beugungswinkels ausgewer-

tet, sondern eine vollständige Peakprofilanpassung mittels least-square-Methoden durchgeführt. Im Fall dieser Studie wurde die Profilkurve durch eine Mischung von Gauß- und Lorentzfunktion unter Berücksichtigung der intrinsischen Geräte-Parameter (Strahldivergenz, Probengeometrie etc...) angepasst.

Zur Auswertung werden zwei Modelle, ein 100 % geordnetes System und ein Unordnungssystem verwendet, welche alle zulässigen Besetzungs-Varianten repräsentieren. Die Rietveld-Verfeinerung des Röntgen-Diffraktogramms (siehe Abbildung 6.4) der getemperten UCu_4Pd Probe #2 ergibt die in Tabelle 6.1 dargestellten

<i>UCu_4Pd (Unordnungs – Modell)</i>							
	x	y	z	Besetzung[%]	Beq.	R_{wp} [%]	R_{Bragg} [%]
U(4a)	0	0	0	100.0	0.1051	7.018 (4.16)	9.01 (3.04)
Pd(4c)	0.25	0.25	0.25	92.78 (82.9)	0.2351		
Pd(16e)	0.625	0.625	0.625	1.80 (4.3)	0.2351		
Cu(4c)	0.25	0.25	0.25	7.22 (17.1)	0.3937		
Cu(16e)	0.625	0.625	0.625	98.19 (94.7)	0.3937		
<i>UCu_4Pd (Ordnungs – Modell)</i>							
	x	y	z	Besetzung[%]	R_{wp} [%]	R_p [%]	
U(4a)	0	0	0	100.0	7.067 (4.08)	9.295 (2.92)	
Pd(4c)	0.25	0.25	0.25	100.0			
Cu(16e)	0.625	0.625	0.625	100.0			

Tabelle 6.1: *Rietveld-Verfeinerung basierend auf dem Röntgen-Diffraktogramm, das bei Raumtemperatur von der unter Vakuum geschmolzenen und wärmebehandelten UCu_4Pd Probe #2 vermessen wurde. Bei der Rietveld-Verfeinerung wurden die isotropen Temperaturfaktoren $Beq.$ berücksichtigt. Der Parameter R_{wp} ist ein Maß für die Güte des Profil-Fits, der Parameter R_{Bragg} ein Maß für die Güte der Strukturverfeinerung. Die Daten in Klammern zeigen die Ergebnisse von Chau [Chau98]*

Ergebnisse. Für die 4c-Plätze wurde eine Besetzung mit 92.78 % Palladium- und 7.22 % Kupfer-Atomen ermittelt, bzw. für die 16e-Plätze eine Besetzung mit 98.19 % Kupfer- und 1.8 % Palladium-Atomen. Dies entspricht einer 60 %-igen Reduzierung des Pd-Cu Platztauses gegenüber den von Chau [Chau98] untersuchten Proben und einer 75 %-igen Reduzierung der Unordnung im Vergleich zu den Proben von A.Weber [Weber01, Booth02]. Die Rietveld-Analyse zeigt ferner, dass die in dieser Arbeit untersuchte UCu_4Pd Probe #2 unter den bisher veröffentlichten Proben den höchsten Grad an Ordnung aufweist.

Wie am Beispiel UCu_4Pd gezeigt werden konnte, ist es durch sehr aufwändige Probenpräparation und Wärmebehandlung möglich, die Fehlbesetzungen im Kristallgitter nahezu vollständig zu reduzieren.

6.3.3 Gitterparameter

Die Gitterparameter des kubisch-flächenzentrierten Gitters von $UCu_{5-x}Pd_x$ sind für ungetemperte und getemperte Proben in Abbildung 6.5 dargestellt. Bei den bisher aus der Literatur bekannten Proben [Stew01] sind zwei deutlich unterschiedliche Steigungen für den Gitterparameter a , der über die Pd-Konzentration aufgetragen wurde, mit Schnittpunkt bei $x \approx 0.9$ [Weber01] zu erkennen. Bei Andraka [Andr93] liegt die Änderung der Steigung bei $x \approx 0.8$. Andraka und Stewart nahmen an, dass Pd zuerst die 4c-Plätze besetzt und erst bei $x = 1$, wenn alle 4c-Plätze vollständig durch Pd besetzt sind, Pd auf den 16e-Plätzen in die Tetraeder eingebaut wird. Durch den größeren Atomradius von Pd ($r_{Pd}=1.37 \text{ \AA}$; $r_{Cu}=1.27 \text{ \AA}$) vergrößert sich das Volumen der von den 16e-Plätzen gebildeten Tetraeder, womit ein stärkeres Anwachsen des Gitterparameters a einhergeht; so wurde von Andraka und Stewart die Änderung der Steigung bei $x = 1$ erklärt.

In Abbildung 6.5 ist der Gitterparameter a in Abhängigkeit von der Pd-Konzentration dargestellt. Hierbei ergeben sich zwei unterschiedliche lineare Fits, zum einen für Proben mit $x < 1$ und zum anderen für Proben mit $x > 1$. Bei $x = 1$ findet man eine

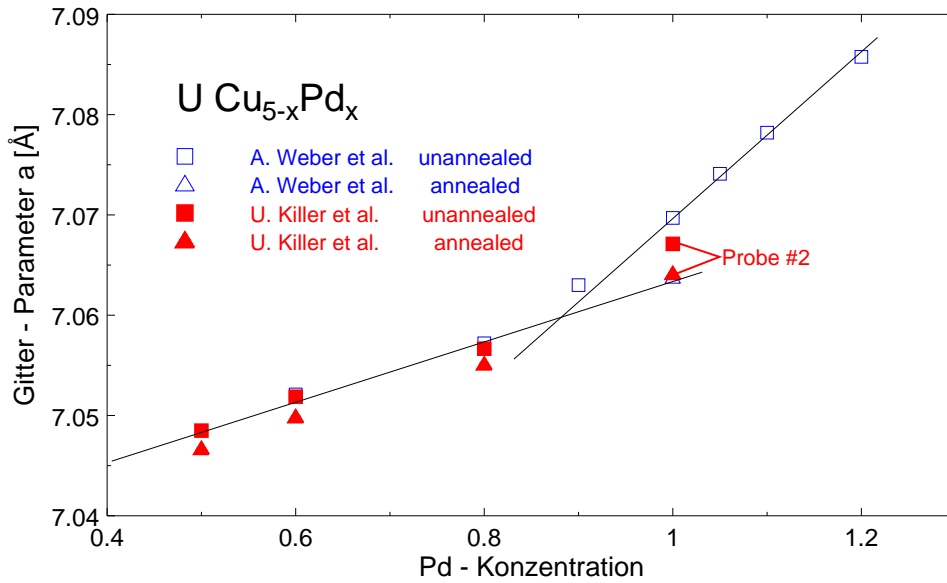


Abbildung 6.5: Gitterparameter a von $UCu_{5-x}Pd_x$. Offene Symbole: Literatur, ausgefüllte Symbole: diese Arbeit. Die Linien sind Fits durch die ungetemperten Literaturdaten. [Weber01]

starke Abhängigkeit des Gitterparameters a von der unterschiedlichen Behandlung der Probe. Die bislang untersuchten Proben weisen jedoch auf Grund des hohen Grades von Unordnung bei $x = 1$ (UCu_4Pd) anstatt einer vollständigen Besetzung der 4c-Plätze durch die Palladium-Atome bereits eine starke Besetzung der 16e-Plätzen durch Palladium-Atome auf. Dies führt zu einem höheren als für eine ideal geordnete Probe erwarteten Gitterparameter a (ca. 0.0066 \AA). So liegen ungetemperte Proben von UCu_4Pd bereits auf der Geraden, die durch die Punkte für $x > 1$ gefittet wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellte, getemperte UCu_4Pd Probe #2 besitzt mit 7.064 \AA einen geringeren Gitterparameter a und liegt wie für eine geordnete Probe erwartet, annähernd auf der Geraden, die durch die Punkte für $x < 1$ gefittet wurden. Diese Übereinstimmung mit dem Fit für den Gitterparameter a ist auch ein weiterer Hinweis für den hohen Grad von Ordnung in dieser UCu_4Pd Probe. Somit ist es mit

der UCu_4Pd Probe #2 gelungen, eine nahezu geordnete Probe bezüglich des Pd-Cu Platztausches herzustellen, wie auch in Übereinstimmung mit der Rietveld-Analyse (Kapitel 6.3.2) gezeigt wird. Zudem handelt es sich hier mit einer Probenmasse von 20g um eine große Probenmenge, die für Neutronen-Untersuchungen geeignet ist.

6.3.4 Inelastische Neutronenstreuung

Die in Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systemen gefundene Nähe zu magnetischen Phasen und die niederenergetischen magnetischen Anregungen, welche die Tieftemperatur-Eigenschaften oft bestimmen, führten dazu, Techniken der inelastischen Neutronen-Streuung zur Untersuchung dieser Systeme heranzuziehen. Da für UCu_4Pd eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle zur Erklärung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens vorgeschlagen wurden, ist es zu einem der Muster-Systeme geworden, das als eines der ersten mit den Methoden der inelastischen Neutronen-Streuung untersucht wurde [Aron95, Aron96]. Von ihnen wurde in dem aus der Messung resultierenden Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\omega, T)$ für Temperaturen zwischen 12 und 300 K Lorentz-Verhalten bei Transfer-Energien $\hbar\omega \geq 25meV$ gefunden. Für $\hbar\omega < 25meV$ wurde ein ungewöhnliches Skalierungs-Verhalten festgestellt, das einen neuen Typ für f-Elektronen basierte Systeme darstellte ($\chi''(\omega, T)T^{1/3} \propto (T/\omega)^{1/3}\tanh(\omega/1.2T)$). Als Charakteristikum in Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systemen wurde die Präsenz eines Langzeit-Ausläufers in der Selbstkorrelations-Funktion der Magnetisierung gefunden [Bernh01].

Nachdem alle bisher berichteten Untersuchungen zu den magnetischen Fluktuations-Spektren ausschließlich an ungetemperten Proben durchgeführt wurden, ist eine ungetemperte und getemperte UCu_4Pd Probe für inelastische Neutronen-Messungen hergestellt worden. Die Experimente und Auswertungen der Neutronen-Flugzeit-Messungen wurden von N.Bernhoeft und P.Giudicelli am MARI Spektrometer von ISIS, Didcot, UK mit einer einfallenden Neutronen-Energie von 100 meV durchgeführt; hierdurch kann ein Q-Bereich von 0.4 bis 3.0 \AA^{-1} abgedeckt werden.

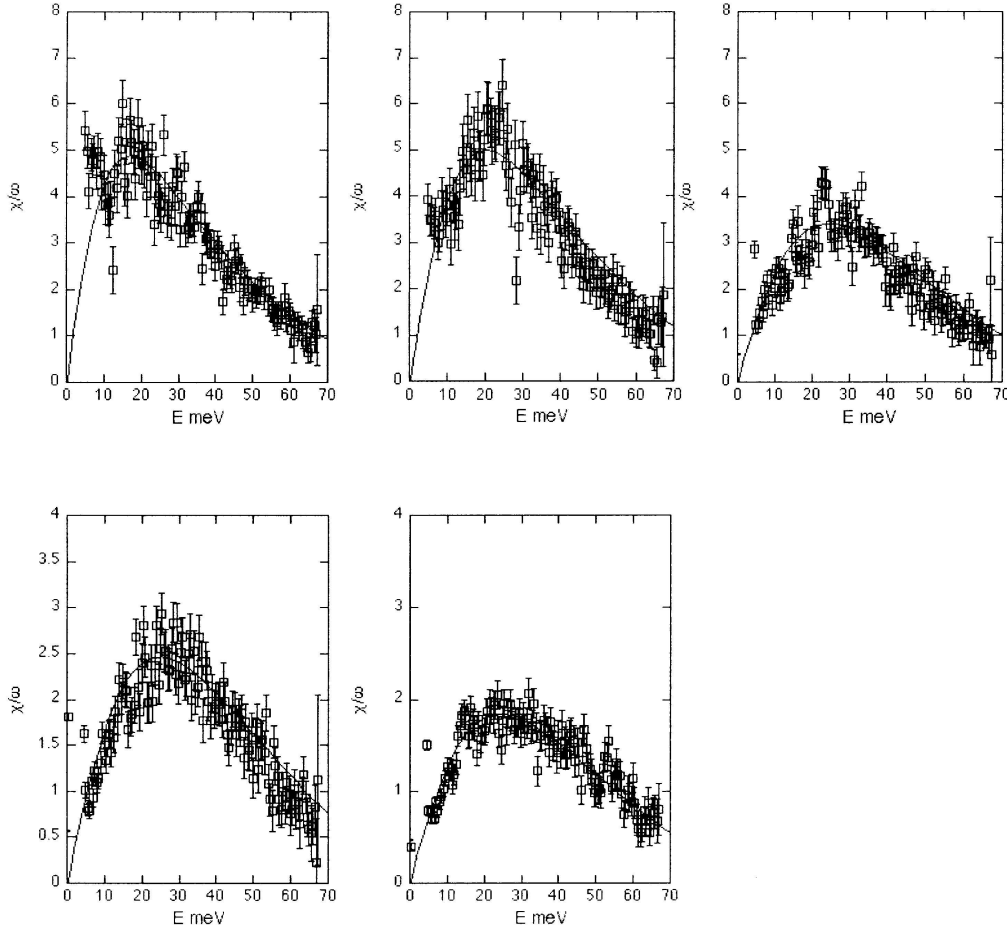


Abbildung 6.6: In den Bildern von links nach rechts ist der imaginäre Beitrag $\chi''(\omega)$ in willkürlichen Einheiten gemittelt über alle Detektorbänke für die festen Temperaturen 60 K, 120 K, 272 K, 450 K und 600 K dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Fits für ein einfaches Relaxationsraten-Modell.

Untergrundkorrekturen wurden in einer selbstkonsistenten Form (Fitting-Prozedur kleinster Quadrate und der DISCUS Software) durchgeführt, um Messdaten ohne Phononen-Streubeiträge zu erhalten [Bernh01]. Aus den Messergebnissen $\chi''(\omega)$ lässt sich die statische Suszeptibilität $\chi(T)$ über die Kramers-Kronig Relation ableiten

$$\chi''(\mathbf{Q}, \omega, T) = \chi(\mathbf{Q}, 0, T) P(\mathbf{Q}, \omega, T) \pi \hbar \omega \quad (6.1)$$

mit der auf 1 normierten Spektralfunktion $P(\mathbf{Q}, \omega, T)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\mathbf{Q}, \omega, T) d\omega = 1 \quad (6.2)$$

Hierbei zeigt sich für die inverse Suszeptibilität Curie-Weiss-Verhalten über der Temperatur. Auffallend ist, dass bei den hier untersuchten Temperaturen 60 K, 120 K, 272 K, 450 K und 600 K die Daten auf magnetische Fluktuationen mit einer einfachen exponentiellen Zeitabhängigkeit hinweisen (siehe Abbildung 6.6). Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der ungetemperten Proben, wo zu tiefen Temperaturen hin sich zunehmend ein Langzeit-Ausläufer in der Selbstkorrelations-Funktion der Magnetisierung entwickelt [Bernh01]. In ungetempertem UCu₄Pd zeigt die inelastische Neutronen-Streuung, dass die Grenze für unordnungsunabhängige dynamische Momente bei 300 K liegt. Bei der getemperten Probe zeigen die Ergebnisse eindeutig das Fehlen von lokalen Relaxations-Zentren, die mit den Langzeit-Ausläufern verbunden sind. Hieraus und aus dem für getemperte Proben um den Faktor 2.5 geringeren Restwiderstand [Weber01] kann auf einen hohen Grad an Ordnung in dieser Probe im Vergleich zu ungetemperten Proben geschlossen werden. Jedoch widerspricht auch das gefundene einfache exponentielle Verhalten in der Magnetisierungsfunktion, welches typisch für Fermi-Flüssigkeits-Systeme ist, dem in der spezifischen Wärme gefundenen Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten.

6.4 Spezifische Wärme

6.4.1 Spezifische Wärme und Ordnung

Alle publizierten Wärmekapazitätsergebnisse von ungetemperten UCu₄Pd Proben zeigen in c/T logarithmisch über die Temperatur dargestellt ein Abflachen unterhalb ca. 150-200 mK. Abbildung 6.7 zeigt die spezifische Wärme c/T für unterschiedlich hergestellte Proben von UCu₄Pd. Man sieht klar, dass bei den konventionell im

Lichtbogenofen hergestellten ungetemperten Proben der Kurvenverlauf einen Wendepunkt aufweist und unterhalb von 200 mK abflacht; dies weist auf einen nicht vollständig unterdrückten antiferromagnetischen Übergang hin. Als Erster untersuchte A.Weber [Weber01] den Einfluss einer Wärmebehandlung auf UCu_4Pd ; hierbei zeigte sich, dass der antiferromagnetische Übergang weiter unterdrückt werden

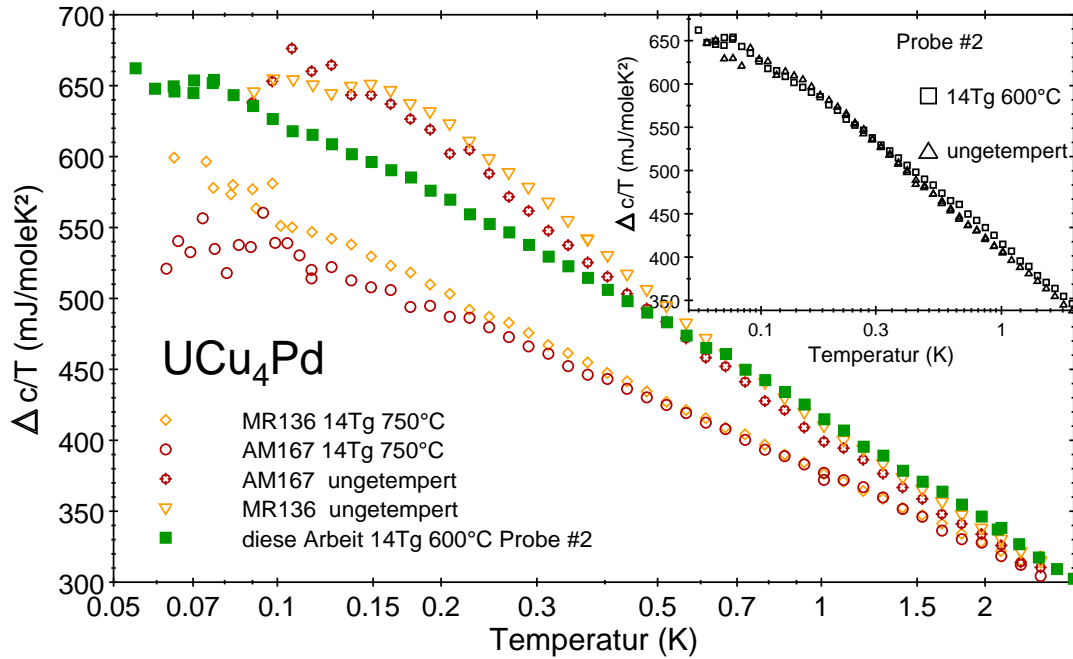


Abbildung 6.7: Vergleich der spezifischen Wärmekapazität $\Delta c/T$ in logarithmischer Auftragung für unterschiedliche UCu_4Pd Proben jeweils mit und ohne Wärmebehandlung. Da die UCu_4Pd Probe dieser Arbeit kaum einen Unterschied vor und nach der Wärmebehandlung aufweist, ist dieser Vergleich zur besseren Veranschaulichung im Insert dargestellt.

kann. Durch die Wärmebehandlung wird der Temperaturbereich, in der die spezifische Wärme $\Delta c/T$ logarithmisch divergiert, auf zwei Dekaden ausgedehnt. Insgesamt weisen die mit 750°C wärmebehandelten Proben einen um 8-15% geringeren Abso-

lutwert von γ gegenüber ungetemperten Proben auf (Abbildung 6.7). Dies könnte auf den Wegfall eines unordnungsbasierten Beitrags zur spezifischen Wärmekapazität zurückgeführt werden. Aber auch die wärmebehandelten konventionell hergestellten Proben zeigen unterhalb von 100 mK keinen eindeutigen logarithmischen Verlauf mehr.

Prinzipiell anders verhält sich die in der Einkristall-Zuchtanlage unter Vakuum hergestellte Probe #2; vor und nach dem Tempern (600°C) zeigt sie kaum noch einen Unterschied im Verlauf von $\Delta c/T$ (Insert Abbildung 6.7). Die ungetemperte Probe sättigt jedoch unterhalb von 100 mK leicht, während die getemperte Probe nahezu bis 50 mK einen logarithmischen Verlauf (über zwei Dekaden) aufweist. Mit einem Wert von $\Delta c/T = 660 \text{ mJ/molK}^2$ besitzt diese Probe auch einen weitaus höheren Absolutwert in der spezifischen Wärmekapazität gegenüber den bisher untersuchten getemperten Proben, dies könnte auf einen mit steigender Ordnung zunehmenden Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität zurückzuführen sein. Es zeigt sich, dass allein durch Wärmebehandlung der Proben kein logarithmischer Verlauf in $\Delta c/T$ bis zu tiefsten Temperaturen erreicht werden kann; dies ist auch in Übereinstimmung mit der aus den kristallographischen Untersuchungen gefundenen noch vorhandenen Unordnung. Vielmehr reagiert UCu_4Pd , wie Probe #2 beweist, sehr sensibel auf die Herstellungsmethode, sowohl hinsichtlich der Reinheit der Ausgangsprodukte, als auch bei der Wahl der Wärmebehandlung.

Im Folgenden sollen Entropiebetrachtungen Aufschluss darüber geben, ob das beobachtete Abflachen in $\Delta c/T$ noch auf vorhandene antiferromagnetische Ordnung oder auf unordnungsinduziertes Spinglasverhalten [Löhn95] zurückzuführen ist.

6.4.2 Entropie

Da im Probensystem $UCu_{5-x}Pd_x$ mit einer Pd-Konzentration $x < 1$ noch antiferromagnetisches Verhalten auftritt, kommt der Betrachtung des elektronischen Anteils der spezifischen Wärmekapazität eine wichtige Bedeutung zu. Dies gilt im Beson-

derem für die Stöchiometrie UCu_4Pd , bei der der antiferromagnetische Übergang unterdrückt ist und Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten beobachtet wird. In Abbildung 6.8a) ist in der semilogarithmischen Auftragung von c/T über der Temperatur der antiferromagnetische Übergang für unterschiedliche Proben gut zu erkennen. Um den Anteil des thermischen Gitterbeitrags zu ermitteln, wurde dieser mit einem Debye-Term ($\Theta_D = 214 \text{ K}$) numerisch an die Messdaten oberhalb von 20 K angepasst (durchgezogene Linie in Abbildung 6.8a). Durch Abzug des ermittelten Debye-Terms (siehe Gleichung 3.6) erhält man den elektronischen Anteil $\Delta c/T$ der spezifischen Wärmekapazität, wie er in Abbildung 6.8b) dargestellt ist.

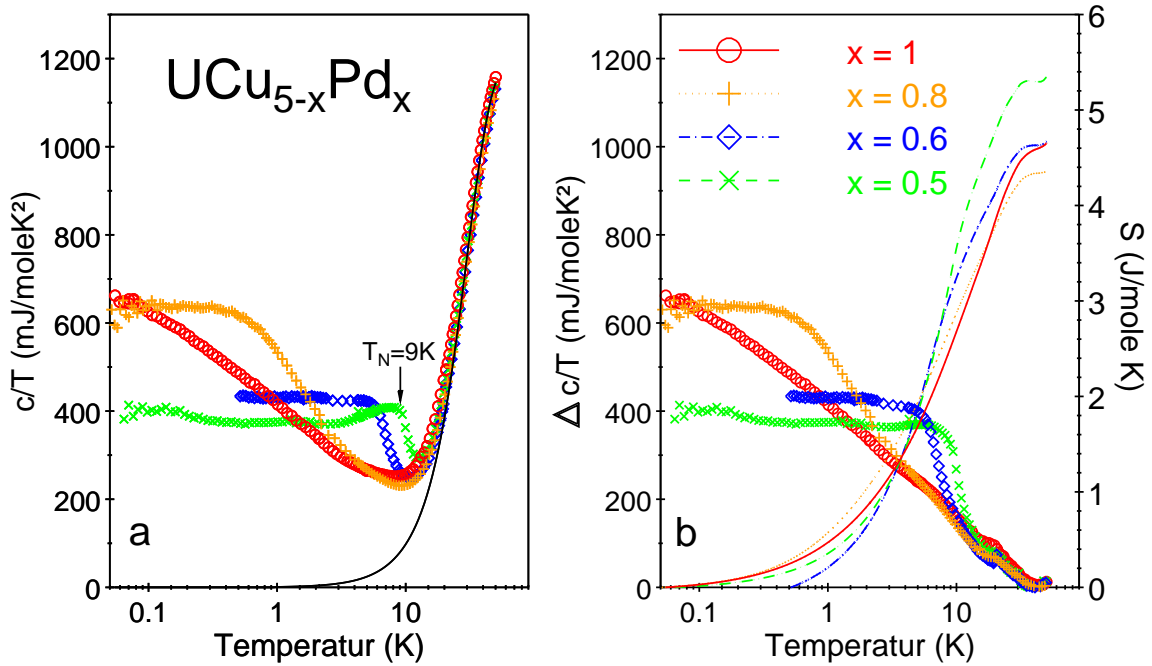


Abbildung 6.8: a) Spezifische Wärme von $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ als c/T gegen $\ln T$. Die durchgezogene Linie zeigt die numerische Berechnung des Debye-Modells ($\Theta_D = 214 \text{ K}$) angepasst an die Messdaten oberhalb 20 K. b) Der elektronische Beitrag $\Delta c/T$. Die Entropie S ist aus $\Delta c/T$ ermittelt und als Funktion der Temperatur dargestellt.

Mit dem Ansteigen der Pd-Konzentration wird eine stetige Unterdrückung des antiferromagnetischen Übergangs in $UCu_{5-x}Pd_x$ beobachtet, wobei die Übergangstemperatur (beginnend bei $T_N = 9\text{ K}$ für $x = 0.5$) zu tiefen Temperaturen hin verschoben wird. Gleichzeitig mit der Abnahme von T_N geht eine Erhöhung des Absolutwertes von $\Delta c/T$ einher. Für Temperaturen unterhalb von T_N weist die spezifische Wärmekapazität $\Delta c/T$ für Proben $x < 1$ einen konstanten Verlauf mit der Temperatur auf, was auf einen unkonventionellen antiferromagnetischen Übergang unter gleichzeitiger Ausbildung einer Kondo Abschirmung hinweist [Löhn02]. Dieser unkonventionelle Übergang ist bis heute theoretisch nicht verstanden und lässt sich durch kein Modell eindeutig beschreiben. Die in den vorherigen Kapiteln beschriebene wärmebehandelte UCu_4Pd Probe #2 weist logarithmisches Verhalten in $\Delta c/T$ über mehr als zwei Dekaden in der Temperatur auf. Ein ähnliches Szenario ist bereits von dem Nicht-Fermi-Flüssigkeits-System $CeCu_{6-x}Au_x$ [Löhn02] bekannt. Hierbei handelt es sich jedoch um 2-dimensionale Fluktuationen, in denen der antiferromagnetische Übergang von $CeCu_{5.7}Au_{0.3}$ mit sinkender Au-Konzentration bei $CeCu_{5.9}Au_{0.1}$ bei $T_N = 0\text{ K}$ unterdrückt ist. Dies führt zu einem Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in der Nähe eines quantenkritischen Punktes.

Die Entropie S wurde aus dem elektronischen Anteil $\Delta c/T$ berechnet und ist in Abbildung 6.8b) über der Temperatur als Linien-Schar dargestellt. Mit zunehmender Pd-Konzentration wird die antiferromagnetische Entropie zu tiefen Temperaturen geschoben. Gleichzeitig lässt sich mit steigender Pd-Konzentration x für die berechnete Entropie bis $T = 20\text{ K}$ eine leichte Abnahme im Absolutwert von ΔS sowohl für die getemperten als auch ungetemperten Proben finden (siehe Abbildung 6.9). Für alle Proben liegt die Entropie in einem Bereich von 4.0 bis $4.5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und unterschreitet damit den für einen konventionellen Antiferromagneten erwarteten Wert von $R \ln 2$ nur um ca. 20%; dies ist eventuell auf die Abschirmung magnetischer Momente zurückzuführen. Die annähernd gleiche Größenordnung der Entropie unabhängig von der Pd-Konzentration ist ein Hinweis darauf, dass bei

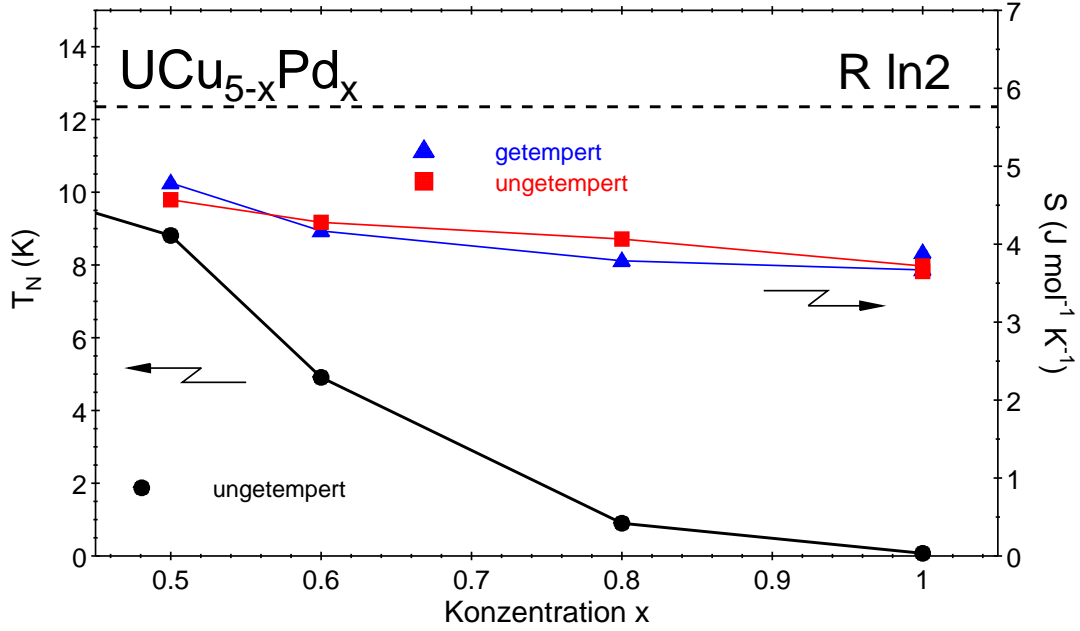


Abbildung 6.9: Die linke Ordinate zeigt das Phasendiagramm (T_N) von $UCu_{5-x}Pd_x$. Die Entropie für ungetemperte und getemperte Proben zeigt annähernd die gleiche Größenordnung (rechte Ordinate).

allen Proben dieselben physikalischen Mechanismen zugrunde liegen. Bei einer Pd-Konzentration von $x = 1$ in $UCu_{5-x}Pd_x$ für die getemperte Probe #2 gibt das Ergebnis des Entropieverhaltens keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Spinglas-Physik. Für Pd-Konzentrationen $x > 1.5$ dominiert eine Spinglas-Phase, wobei die Entropie mit steigender Pd-Konzentration stark anwächst und zu hohen Temperaturen geschoben wird [Körn00/2].

6.5 Zusammenfassung und Diskussion

6.5.1 Kristallographische Ordnung in UCu_4Pd

Zur Erklärung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens in UCu_4Pd spielt die kristallographische Unordnung eine zentrale Rolle. So legten die bisherigen Ergebnisse aus μSR -, XAFS- und Neutronenstreuungs-Messungen [Bern95, Booth98, Chau98] kristallographische Unordnung in UCu_4Pd durch den 4c- und 16e-Platztausch von Kupfer und Palladium nahe. Als erstes konnte in der Arbeit von A.Weber et al.[Weber01] nachgewiesen werden, dass Wärmebehandlung die Unordnung reduziert. Bei der im Rahmen dieser Arbeit unter Vakuum in der Einkristallzuchtanlage hergestellten UCu_4Pd Probe #2 konnte durch eine Rietveld-Analyse direkt eine nahezu vollständige Reduzierung der Unordnung nachgewiesen werden. Weiter weist der logarithmische Verlauf von c/T über mehr als zwei Dekaden in der Temperatur ebenfalls auf einen hohen Grad von Ordnung hin. Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung von N.Bernhoeft et al. [Giud05] an derselben Probe konnten durch das Fehlen von Langzeit-Komponenten in der Relaxationsrate ein hohes Maß von Ordnung nachweisen. Insgesamt weisen die Ergebnisse darauf hin, dass es sich bei entsprechend sorgfältiger Präparation bei UCu_4Pd um ein nahezu geordnetes System handelt, das gerade durch die Ordnung Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit einem erweiterten Temperatur-Bereich von zwei Dekaden (0.08-20 K) zeigt. In den folgenden Kapiteln soll das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten und dessen Natur anhand der bislang für UCu_4Pd herangezogenen Theorien analysiert werden.

6.5.2 Verteilung der Kondotemperatur

Im Kondo-Disorder-Modell zur Erklärung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten wird in der spezifischen Wärmekapazität logarithmische Temperaturabhängigkeit in c/T zu tiefen Temperaturen hin vorhergesagt (siehe auch Kapitel 3.10). Insbesondere

die UCu_4Pd Probe #2 zeigte als erste ein durchgängiges logarithmisches Verhalten in c/T über zwei Dekaden bis zu einer Temperatur von 80 mK. Weiter folgt aus dem Kondo-Disorder-Modell ein Widerstandsverhalten von $\rho - \rho_0 \propto T$, dies ist in keinem Fall mit den von A.Weber et al. [Weber01, Otop05] für getemperte UCu_4Pd Proben gefundenen Ergebnissen vereinbar. Durch Strukturuntersuchungen konnte nachgewiesen werden (siehe Kapitel 6.3.2/6.3.4), dass UCu_4Pd als kristallographisch stark geordnetes System hergestellt werden kann (Probe #2). Erst durch die Erhöhung der Ordnung stellt sich logarithmisches Verhalten über zwei Dekaden in der Temperatur ein, dies steht im Widerspruch zu dem auf Unordnung basierenden Kondo-Disorder-Modell. Alle Ergebnisse sprechen trotz der in Probe #2 noch vorhandenen Restunordnung gegen das Kondo-Disorder-Modell als Erklärung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in UCu_4Pd .

6.5.3 Griffith-Phasen

Das Modell der Griffith-Phasen liefert für Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten eine Potenz-Abhängigkeit für die spezifische Wärme $c/T \propto T^{-1+\lambda}$ und für die Suszeptibilität $\chi \propto T^{-1+\lambda}$, wobei der Wert für den Exponenten λ identischen ist (siehe auch Kapitel 3.11). Von deAndrade et al. [Ande98] und Vollmer et al. [Voll00] wurde im System $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ ein Potenzgesetz im Verhalten der spezifischen Wärmekapazität oberhalb von 200 mK gefunden, worauf sie auf das Vorhandensein von Griffith-Phasen schlossen. Es kann jedoch für die geordnete Probe #2 von UCu_4Pd nachgewiesen werden, dass die spezifische Wärme $\Delta c/T$ logarithmisches Verhalten über der Temperatur aufweist (siehe Abbildung 6.10a). Ein Potenzgesetz für $\Delta c/T$ wird ausgeschlossen, da in der doppelt-logarithmischen Auftragung ein linearer Verlauf nur über einen kleinen Temperaturbereich beobachtet werden kann (siehe Abbildung 6.10b). In der hier untersuchten Probe #2 mit einem hohen Grad an Ordnung wird keine hohe Anzahl magnetischer Cluster erwartet, um die hohen Werte von $\Delta c/T$ erklären zu können.

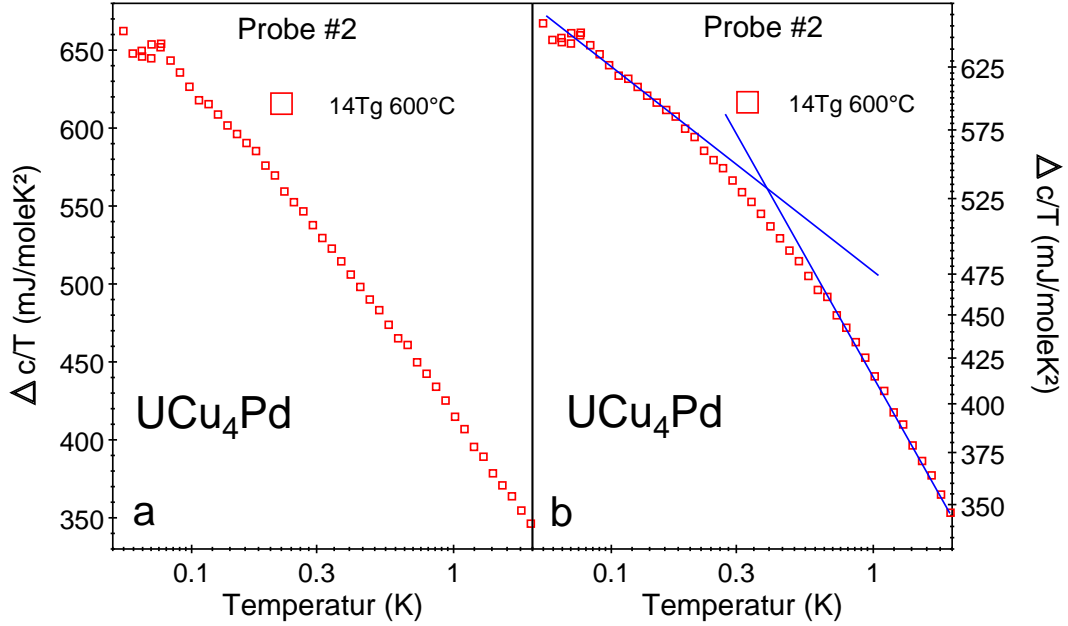


Abbildung 6.10: a) Elektronischer Anteil der spezifischen Wärme von UCu_4Pd in der halb-logarithmischen Auftragung über T . b) zeigt dieselbe Messung in doppelt-logarithmischer Auftragung.

Insgesamt kann aus den gewonnenen Erkenntnissen die signifikante Existenz von Griffith-Phasen in UCu_4Pd (Probe #2) ausgeschlossen werden.

6.5.4 SCR-Modell (schwache Kopplung)

Für das System $CeCu_{6-x}Au_x$ [Löhn02], das Parallelen zu $UCu_{5-x}Pd_x$ z.B. in der stetigen Unterdrückung des antiferromagnetischen Übergangs aufweist, wird zur Erklärung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens ein SCR-Modell (self consistent renormalisation theory of spin fluctuations) vorgeschlagen [Mori95] (siehe Kapitel 3.12).

Theoretische Abschätzungen durch Moriya [Mori95] zeigten, dass auch eine Anwendung des SCR-Modells bei nicht zu großen externen Magnetfeldern zulässig ist.

Dies wurde auch in der Arbeit von K. Heuser [Heuser] an dem System $\text{CeCu}_{5.2}\text{Ag}_{0.8}$ nachgewiesen, das sich gut mit dem SCR-Modell beschreiben lässt. Dabei wurde

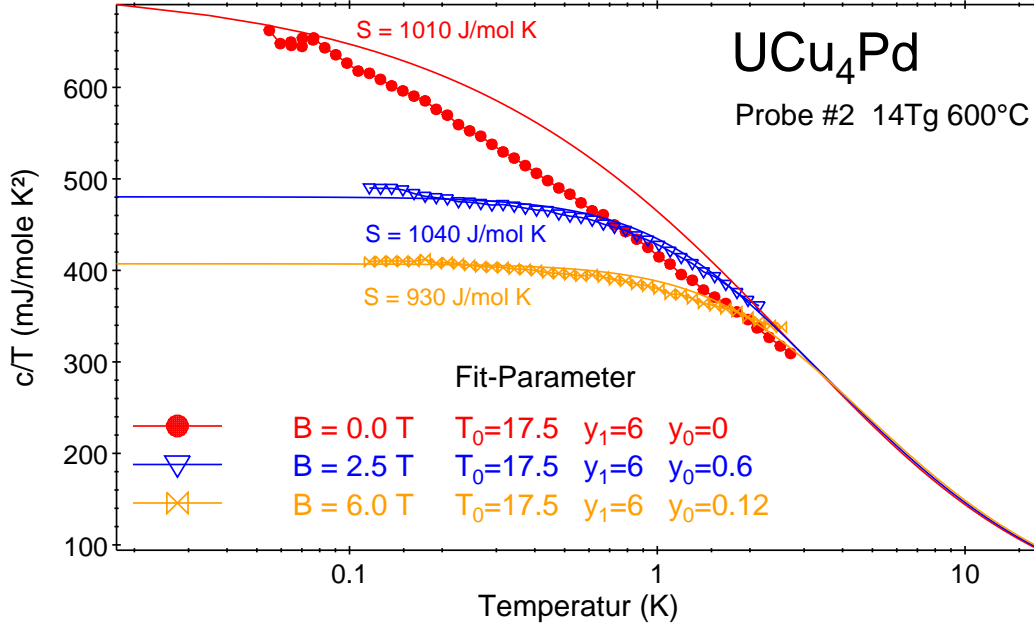


Abbildung 6.11: Spezifische Wärme von UCu_4Pd in externen Magnetfeldern bis 6 T zusammen mit SCR-Fitkurven und Fitparametern T_0 , y_1 und y_0 nach [Mori95].

festgestellt, dass sich die Fitparameter T_0 und y_1 nur wenig unter dem Einfluss externer Magnetfelder verändern. Im SCR-Modell erwartet man für ein 3d-System bei tiefen Temperaturen $\propto \sqrt{T}$ und zu höheren Temperaturen $\propto \ln T$ Verhalten, dies ist für $\Delta c/T$ im Nullfeld nicht der Fall. Abbildung 6.11 zeigt die Fits des SCR-Modells, für die Messergebnisse der magnetfeldabhängigen spezifischen Wärmekapazität von UCu_4Pd (Probe #2). Hierbei wurden für zwei unterschiedliche Magnetfelder $B = 2.5 \text{ T}$ und 6 T die Fitparameter (T_0, y_1, y_0) ermittelt. Mit den für beide Fits identischen Parametern T_0 und y_1 wurde die spezifische Wärmekapazität im quantenkritischen Punkt bei $y_0 = 0$ berechnet. Die Messergebnisse der spezifischen

Wärmekapazität für $B = 0$ T weichen stark von dem im SCR-Modell berechneten theoretischen Verlauf ab. In dem SCR-Modell sollte der Fitparameter y_0 mit steigendem äußeren Magnetfeld zunehmen, die Fitparameter $y_0=0.6$ für die 2,5 T Messung und $y_0=0.12$ für 5 T Messung zeigen jedoch nicht diese erwartete Abhängigkeit. Dies könnte darin begründet liegen, dass UCu_4Pd mit und ohne externe Magnetfelder annähernd denselben Tieftemperatur-Anteil der Entropie von ungefähr 930-1040 J / mol K aufweist.

Somit kann gefolgert werden, dass ein Spin-Fluktuations-Modell (SCR) im schwachen Kopplungs-Limit, wie es für $CeCu_{6-x}Au_x$ [Löhn02] vorgeschlagen wird, nicht geeignet ist, das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten von getemperten UCu_4Pd Proben vollständig zu beschreiben.

6.5.5 Quantenkritisches-Punkt-Szenario (starke Kopplung)

In der Literatur wird für das ternäre System $UCu_{5-x}Pd_x$ bei einer Pd-Konzentration $x=1$ (siehe Phasendiagramm Abbildung 6.2) die Existenz eines quantenkritischen Punktes zur Erklärung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhaltens diskutiert [Andr93, Löhn99]. Aufgrund der Ergebnisse ungetempelter Proben konnte für den Bereich von $x \approx 1$ die Existenz eines auf Antiferromagnetismus basierenden quantenkritischen Punktes nicht nachgewiesen werden [Körn01]. Da diese Proben noch einen hohen Grad an Unordnung aufwiesen, soll das Verhalten am quantenkritischen Punkt nochmals mit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten geordneten UCu_4Pd Probe #2 überprüft werden.

Im Kapitel 6.5.4 konnte gezeigt werden, dass sich mit einem quantenkritischen Punkt-Modell unter der Annahme schwacher Kopplung (SCR/Moriya) keine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen erzielen lässt. Da bei der getemperten UCu_4Pd Probe #2 der Bereich mit logarithmischem Verhalten in $\Delta c / T$ zu tiefen Temperaturen vergrößert ist, werden die Messergebnisse noch im Modell von Tsvelik [Tsve93] diskutiert. Auch der Wert der Entropie in der Größenordnung

von $4.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, der lediglich 20 % unter dem Wert $R \ln 2$ für einen konventionellen antiferromagnetischen Übergang liegt, deutet ähnlich wie von Löhneysen in $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ [Löhn02] gefunden, auf ein antiferromagnetisches quantenkritisches Punkt-Szenario hin. Das Modell von Tsvelik basiert auf einem quantenkritischen Punkt-Szenario, in dem starke Kopplung vorausgesetzt wird. Im Rahmen dieses Modells wird hin zu tiefen Temperaturen logarithmisches Verhalten in $\Delta c / T$ und ein Potenzgesetz in der magnetischen Suszeptibilität $\chi \propto T^{-\eta}$ vorhergesagt. Für Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systeme ergibt die phänomenologische Beschreibung am quantenkritischen Punkt Skalenfunktionen für die Magnetisierung, Leitfähigkeit und spezifische Wärme [Tsve93]:

$$M = \frac{H}{T^\eta} f\left(\frac{H}{T^{\delta+\eta}}\right) \quad (6.3)$$

$$\rho(H, T) - \rho(0, T) = T^\varphi h\left(\frac{H}{T^{\delta+\eta}}\right) \quad (6.4)$$

$$\frac{c(H, T)}{T} - \frac{c(0, T)}{T} = g\left(\frac{H}{T^{\delta+\eta}}\right) \quad (6.5)$$

wobei $f(x)$, $h(x)$ und $g(x)$ nicht singuläre Funktionen sind.

Aus der Beziehung $\chi \propto T^{-\eta}$ für die Suszeptibilität (siehe Tabelle 3.1) und der Definition $\beta = \delta + \eta$ lässt sich aus der thermodynamischen Maxwell-Relation der Zusammenhang [Andr91, Tsve93]

$$\beta = 1 + \frac{\eta}{2} \quad (6.6)$$

herstellen.

Die Messungen der spezifischen Wärmekapazität in einem äußeren Magnetfeld zeigen bei der getemperten Probe von UCu_4Pd #2, dass das logarithmische Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit zunehmendem Magnetfeld stetig unterdrückt wird und sich Fermi-Flüssigkeitsverhalten einstellt (siehe linkes Bild Abbildung 6.12). Um

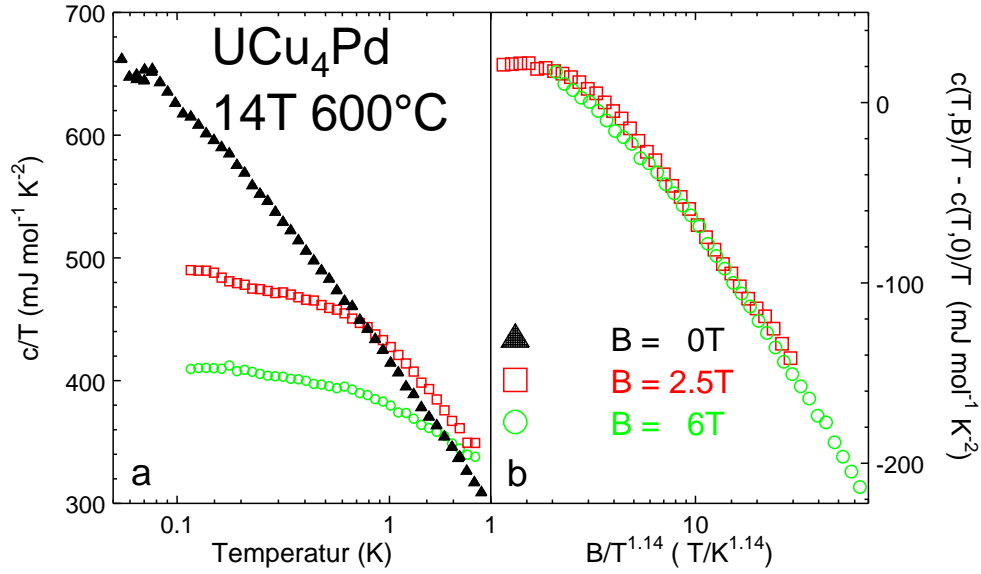


Abbildung 6.12: a) spezifische Wärme c/T logarithmisch über T für Magnetfelder zwischen $0T$ und $6T$ für die getemperte Probe von UCu_4Pd dargestellt. b) zeigt die Differenz $c(T,B)/T - c(T,0)/T$ gegen B/T^β , mit $\beta = 1.14$ aufgetragen.

zu überprüfen, ob das beschriebene Skalierungsverhalten der magnetfeldabhängigen spezifischen Wärmekapazität für Probe #2 vorliegt, wurden die Messergebnisse als Differenz $c(T,B)/T - c(T,0)/T$ gegen B/T^β aufgetragen (siehe rechtes Bild Abbildung 6.12). Für den Exponenten lässt sich ein Wert von $\beta = 1.14$ ermitteln, der für die unterschiedlichen Magnetfelder skaliert. A.Weber et. al. [Weber00] konnten zeigen, dass auch die Magnetisierung gemäß Gleichung 6.3 ebenfalls mit $\beta = 1.14$ skaliert.

Durch das Verhalten der getemperten UCu_4Pd Probe #2 konnten weitgehend die Theorien bezüglich der Verteilung der Kondo-Temperatur, dem Vorliegen von Griffith Phasen und der Beschreibung durch das SCR Modell ausgeschlossen werden; es gibt jedoch Hinweise für ein antiferromagnetisches quantenkritisches Punkt-Szenario mit einem nicht trivialen Skalierungs-Exponent $\beta = 1.14$ und starken Kopplungs-Mechanismen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde in den Schwere-Fermionen-Systemen $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ und UCu_4Pd das Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten ($C/T \neq \text{const.}$, $\chi \neq \text{const.}$, $\rho - \rho_0 \neq AT^2$) untersucht und anhand der unterschiedlichen theoretischen Modelle diskutiert. Als drittes Probensystem wurde die bislang unbekannte Verbindung UCu_9Sn_4 vorgestellt.

Der in CeNi_9Ge_4 gefundene ungewöhnlich hohe Wert der elektronischen spezifischen Wärmekapazität $\Delta c/T \approx 5.5 \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ bei $T = 0.08 \text{ K}$ überschreitet die beobachteten Werte anderer unmagnetischer Systeme wie CeAl_3 , CeCu_6 oder CeCuIn_2 , sowie magnetischer Systeme CeAl_2 , CePb_3 oder CeAgIn_2 signifikant. Selbst Systeme, die durch einen Kontrollparameter wie Druck, magnetisches Feld oder chemischer Druck auf den quantenkritischen Punkt gebracht wurden, wie z.B. CePd_3B mit $c/T|_{T \rightarrow 0} \leq 3.3 \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ [Sere91], bleiben weit unter diesem Wert. In den mit Lanthan dotierten Proben kann für die gesamte Dotierungs-Reihe ($0 < x < 1$) über einen großen Temperaturbereich von 3 K bis 80 mK ein logarithmischer Anstieg in $\Delta c/T$ beobachtet werden, worin ein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten zu sehen ist. Hingegen zeigt die magnetische Suszeptibilität nach einem logarithmischen Anstieg eine Sättigung unterhalb von 2 K und damit ein Verhalten, das vergleichbar mit Fermi-Flüssigkeitsverhalten ist. Alle Messergebnisse der mit Lanthan dotierten Proben lassen sich für die spezifische Wärmekapazität, Magnetisierung und Suszeptibilität jeweils auf ein Cer-mol normie-

ren. Dies weist auf das Vorliegen eines Einzelionen-Effekts als bestimmender Faktor für die physikalischen Eigenschaften hin. Hierfür spricht auch der beobachtete lange Ce-Ce-Abstand von 5.64 Å in der tetragonalen Kristallstruktur mit Raumgruppe $I4/mcm$. Zur Beschreibung der experimentellen Beobachtungen konnten die theoretischen Modelle wie quantenkritisches Punkt-Szenario und Unordnungs-Modelle ausgeschlossen werden. Als plausibler Erklärungsansatz kommt ein lokales Einzelionen Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Szenario in Betracht, wobei der starke Anstieg der elektronischen Entropie auf den Wert $R \ln 2$ bereits bei 3 K darauf hinweist, dass für das thermodynamische Verhalten unterhalb von 15 K mehr als zwei Dubletts verantwortlich sind. Die Analyse der spezifischen Wärmedaten ergibt, dass kein einfaches additives Verhalten von Kondoeffekt- und Kristallfeld-Beitrag vorliegt. Auch mit den Berechnungen von Desgranges und Rasul [Desg85], die die Koexistenz von Kondoeffekt und Kristallfeld-Aufspaltung berücksichtigen, ist eine eindeutige theoretische Beschreibung der spezifischen Wärmedaten mit den bisher in der Literatur veröffentlichten Daten noch nicht möglich. Auch kann die in der magnetischen Suszeptibilität beobachtete Sättigung unterhalb von 1 K mit diesem Modell noch nicht in Einklang gebracht werden. Derzeit steht also kein theoretisches Modell zur Verfügung, mit dem sich die Daten von γ und χ vollständig reproduzieren lassen. Die bisher beste Übereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Daten ergibt das vorgestellte NRG-Anderson Verunreinigungs-Modell unter Berücksichtigung einer Kristallfeldaufspaltung. Zur eindeutigen Bestimmung der in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ vorherrschenden physikalischen Mechanismen sind demnach weitere Untersuchungen erforderlich, insbesondere Neutronenstreu-Experimente, um präziseren Aufschluss über die Kristallfeldaufspaltung der Ce-Atome zu erhalten.

Nachdem sich in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ eine entscheidende Rolle des Kristallfeldes abzeichnete, wurde nach Verbindungen mit derselben Raumgruppe $I4/mcm$ gesucht, die 4f- oder 5f-Atome beinhalten. So wurde auch die bislang unbekannte und zu $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ isotype Verbindung UCu_9Sn_4 hergestellt, die aber kein Schwere-

Fermionenverhalten aufwies. In UCu_9Sn_4 werden drei Phasenübergänge beobachtet, wobei bei 105 K ein Übergang von einem gemischten f^1/f^2 Valenz-Zustand in einen f^1 -Zustand nachgewiesen werden kann. Die Ergebnisse der spezifischen Wärme- und Suszeptibilitäts-Messungen weisen auf das Einsetzen einer Helikalen-Spin-Ordnung bei 32 K hin. Der scharfe Peak bei 22 K in der dc-Suszeptibilität ist charakteristisch für einen Übergang zweiter Ordnung in eine kommensurable antiferromagnetische Struktur. Bezieht man die Hysterese in der Magnetisierungs-Kurve und die beobachtete zero-field-cooled / field-cooled Aufspaltung mit ein, sind alle diese Ergebnisse ein starkes Indiz dafür, dass in UCu_9Sn_4 ein magnetfeldinduzierter gekanteter Antiferromagnetismus vorliegt.

In dem System UCu_4Pd hat sich im Rahmen der Diskussion, welches der unterschiedlichen theoretischen Modelle, die zur Beschreibung des UCu_4Pd Grundzustandes derzeit in Betracht kommt, die zentrale Frage auf die Existenz von Unordnung in den untersuchten Proben fokussiert. In dieser Arbeit konnte durch aufwändige Reinigungs- und Präparations-Prozesse nachgewiesen werden, dass es möglich ist, UCu_4Pd Proben herzustellen, in denen weniger als 10 % der Palladiumgitterplätze durch Kupferatome fehlbesetzt sind. Diese geordneten Proben weisen mit einem logarithmischen Verlauf von $\Delta c/T$ über mehr als zwei Dekaden (0.08-20 K) eindeutig Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten nach. Aufgrund der mit Rietveld-Analyse und inelastischer Neutronenstreuung nachgewiesenen atomaren Ordnung in UCu_4Pd konnten unordnungsbasierte Modelle, die auf der Verteilung der Kondo-Temperatur basieren oder das Vorliegen von Griffith-Phasen als Konzepte zur Beschreibung des Grundzustandes von UCu_4Pd ausgeschlossen werden. Aus der Auftragung der Messergebnisse als Differenz $c(T, B)/T - c(T, 0)/T$ gegen B/T^β läßt sich für den Exponenten β ein Wert von 1.14 ermitteln. Es kann somit in UCu_4Pd ein Verhalten nachgewiesen werden, wie es für ein antiferromagnetisches quantenkritisches Punkt-Szenario bei starker Kopplung vorhergesagt wird.

8 Anhang:

Schweres-Fermionen-Verhalten in $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$?

Eine erste Probe von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ zeigt in der Spezifischen Wärme dividiert durch die Temperatur mit ca. $7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ noch höhere Werte, als sie in CeNi_9Ge_4 gefunden wurden. Allerdings kann kein lineares Tieftemperatur-Verhalten, wie es in Nicht-Fermiflüssigkeits Systemen vorliegt, gefunden werden. Diese ersten Ergebnisse von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ machen deutlich, welches Potenzial dieses System für weitere Forschungsaktivitäten bietet.

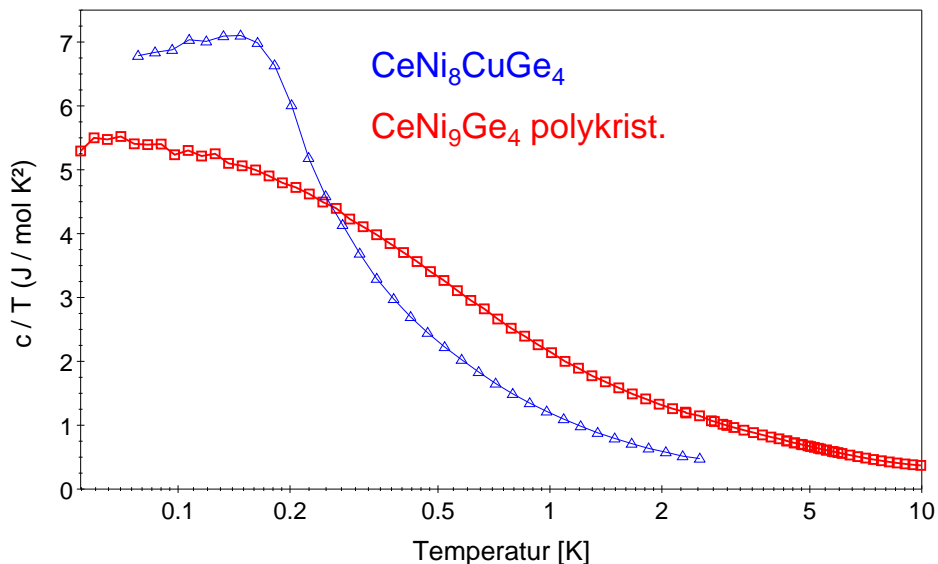


Abbildung 8.1: Die spezifische Wärmekapazität dividiert durch die Temperatur von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ im Vergleich zu CeNi_9Ge_4

Literaturverzeichnis

- [Ande98] M.C. de Andrade, R. Chau, R.P. Dickey, N.R. Dilley, E.J. Freeman, D.A. Gajewski, M.B. Maple, R. Movshovich, A.H. Castro Neto, G. Castilla, B.A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5620
- [Andr91] B. Andraka, A.M. Tselik, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2886
- [Andr92] B. Andraka, J. Dapprich, M. Baldus, P. Kumar, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 7481
- [Andr93] B.Andraka and G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3208
- [Andra94] B.Andraka, *Phys. Rev. B* **75** (1994) 3589
- [Ands75] K. Andres, J.E. Graebner, H.R. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1979
- [Aron95] M.C. Aronson et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 725
- [Aron96] M.C. Aronson et al. *J. Phys. Condens. Matter*/ **8** (1996) 9815
- [Aron01] M.C. Aronson, R. Osborn, R. Chau, M.B. Maple, B.D. Rainford, A.P. Murani *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 197205-1
- [Ashc01] N.W. Ashcroft , N.D. Mermin, *Festkörperphysik, Verlag Oldenburg, München* (2001)

- [Bac72] R. Bachmann, F.J. DiSalvo Jr., T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.-U. Thomas und R.B. Zubeck, *Rev. Sci. Instr.* **43** (1972) 205
- [Bauer97] E. Bauer, R. Hauser, L. Keller, P. Fischer, O. Trovarelli, J.G. Sereni, J.J. Rieger, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 711
- [Bayr] Messungen Th. Herrmannsdörfer, R. König, A. Schindler, and I. Usherov-Marshak *Universität Bayreuth*
- [Bernh01] N. Bernhoeft, *J. Phys: Cond. Mat./* **13** (2001) R771-R816
- [Bern95] O.O.Bernal, D.E. MacLaughlin, H.G. Lukefahr, B. Andraka, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2023
- [Bod79] O.I. Bodak, *Sov.PhysCrystallogr.* **24** (1979) 732
- [Booth98] C.H. Booth, D.E. MacLaughlin, R.H. Heffner, R. Chau, M.B. Maple, G.H. Kwei, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3960
- [Booth02] C.H. Booth, E.W. Scheidt, U.Killer, A. Weber, S.Kehrein, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 140402
- [Buet96] N. Büttgen, R. Böhmer, A. Krimmel and A.Loidl *Phys. Rev. B* **53** (1996) 5557
- [Burl94] G. Bruls, B. Wolf, D. Finsterbusch, P. Thalmeier, I. Kouroudis, W. Sun, W. Assmus, B. Lüthi, M. Lang, K. Gloos, F. Steglich, R. Modler, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1754
- [Cast98] A.H. Castro Neto, G. Castilla, B.A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3531
- [Chau98] R. Chau, M.B. Maple, R.A. Robinson, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 139

- [Chau00] R. Chau, M.C. Aronson, E.J. Freeman, M.B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 4495
- [Chow86] D. Chowdhury, *Spin glasses and other frustrated systems*, World Scientific Publishing Co Pte Ltd., Singapore (1986)
- [Chri92] J.R. Christman, *Festkörperphysik*, Verlag Oldenburg, München (1992)
- [Cox96] D.L. Cox, M. Jarrell, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 9825
- [Desg85] H.-U. Desgranges, J.W. Rasul, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6100
- [Doni77] S. Doniach, *Physica* **91B** (1977) 231
- [Enss00] Enss , Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Verlag Springer, Berlin Heidelberg New York (2000)
- [Felt87] R. Felten, *Dissertation, Universität Darmstadt (1987), Kernforschungszentrum Karlsruhe ISBN 0303-4003*
- [Fra61] J.P. Frank et al. *Proc. Roy. Soc.* **A263** (1961) 494
- [Geib01] C. Geibel, F. Steglich, K.-D. Schotte, I. Aviani, M. Miljak, V. Zlatičl, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 184438
- [Giud05] P. Giudicelli, U.Killer, J.W. Taylor, S.J. Levett, E.-W. Scheidt and N. Bernhoeft *Euro. Phys. Lett./* **69** (2005) 577
- [Gig93] D. Gignoux, *Electronic and magnetic properties of metals and ceramics*, Verlag VCH Weinheim (1991)
- [Gop66] E.S.R. Gopal, *Specific Heat at Low Temperatures*, Plenum Press New York, (1966)

- [Grew91] N.Grewe, F.Steglich, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneider,Jr. and L.Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1991), Vol. 14
- [Gri84] B.H. Grier, J.M. Lawrence, V. Murgai, R.D. Parks, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2664
- [Grif69] R.B. Griffith, *Phys. Rev. Lett.* **23** (1996) 17
- [Gros95] F.M. Grosche, C. Pfleiderer, G.J. McMullan, G.G. Lonzarich, N.R. Bernhoeft *Physica B* **206-207** (1995) 20
- [Han03] S.-W. Han, C.H. Booth, E.D. Bauer, M.B.Maple *Acta Phys. Polon. B/* **34** (2003) 403
- [Hem03] J. Hemberger, S. Lobian, H.-A. Krug von Nidda, N. Tristan, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, und A.Loidl, *cond-mat/0311249*
- [Heuser] K. Heuser, *Dissertation, Universität Augsburg (1999), Shaker Verlag Aachen, ISBN 3-8265-6343-3*
- [Heus99] K. Heuser, J.S. Kim, E.-W. Scheidt, T. Schreiner, G.R. Stewart *Physica B* **259-261** (1999) 392
- [Hew93] A.C. Hewson, in „The Kondo Problem to Heavy Fermions“ Cambridge University Press, Cambridge, (1993)
- [Hertz76] J.A. Hertz *Physica B* **14** (1976) 1165
- [Hut64] M.T. Hutchings, *Solid State Physics* **16** (1964) 227
- [Hwa97] J.S. Hwang, K.J. Lin, C.Tien, Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter, *Review of Scientific Instruments* **68:94** (1997) 101

- [Jenk96] R. Jenkins, R.L. Snyder, *X-Ray Powder Diffractometry*, John-Wiley & Sons, New York (1996)
- [Kam97] S. Kambe, J. Flouquet, T.E. Hargreaves, *J. of Low. Temp. Phys.* **108** (1997) 383
- [Kill92] U. Killer, *Diplomarbeit, Universität Augsburg / Technische Universität München* (1992)
- [Kill04] U. Killer, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, H. Michor, J. Sereni, Th. Pruschke, und S. Kehrein *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 216404
- [Kill04/2] U.Killer, E.-W. Scheidt, S.Kehrein, W. Scherer *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 77
- [Kill04/3] U. Killer, E.-W. Scheidt, H. Michor, J. Hemberger, H.A. Krug von Nidda, W. Scherer *in P print Physica B* (SCES 2004)
- [Knopp88] G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C.D. Bredl, H. Spille, F. Steglich, A.P. Murani, *J. Magn. Magn. Mater.* **74** (1988) 341
- [Kon97] S. Kondo, D.C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. G. M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. F. N. R. Dilley, R. P. D. J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. U. O. Chmaissem, J.D. Jorgensen *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3729
- [Kop89] K.Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik, 2.Auflage*, Verlag Teubner (1989)
- [Körn00/1] S. Körner, E.-W. Scheidt, T. Schreiner, K. Heuser, G.R. Stewart, *J. of Low Temp. Phys.* **119** (2000) 147
- [Körn00/2] S. Körner, A. Weber, J. Hemberger, E.-W. Scheidt, G.R. Stewart, *J. of Low Temp. Phys.* **121** (2000) 105

- [Körn01] S. Körner, *Dissertation, Universität Augsburg (2001), Shaker Verlag Aachen, ISBN 3-8265-8606-9*
- [Land57] L.D. Landau, *Soviet Physics JETP* **3** (1957) 920
- [Lea62] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf, *J. Physics and Chemistry Solids* **23** (1962) 1381
- [Lohm99] M. Lohmann, J. Hemberger, M. Niklas, H.A. Krug von Nidda, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier, S. Horn *Physica B* **259-261** (1999) 963-964
- [Löhn95] H. v. Löhneysen, *Physica B* **206 & 207** (1995) 101
- [Löhn96] H. v. Löhneysen, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 9689
- [Löhn99] H. v. Löhneysen, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 532
- [Löhn02] H. v. Löhneysen, C.Pfleiderer, A.Schröder, O.Stockert, *J. Physics and Chemistry Solids* **63** (2002) 2155-2162
- [MacL96] D.E. MacLaughlin, O.O. Bernal, H.G. Lukefahr, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 9855
- [MacL98] D.E. MacLaughlin, R.H. Heffner, G.J. Nieuwenhuys, G.M. Luke, Y. Fudamoto, Y.J. Uemura, R. Chau, M.B. Maple, B. Andraka, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R11849
- [MacL02] D.E. MacLaughlin, R.H. Heffner, O.O. Bernal, G.J. Nieuwenhuys, J.E. Sonier, M.S. Rose, R. Chau, M.B. Maple, B. Andraka, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R11849
- [Mich03] H. Michor, St. Berger, M. El-Hagary, C. Paul, E. Bauer, G. Hilscher, p. Rogl, G. Giester, *Physica B* **312-313** (2002) 453-455

- [Mich04] H. Michor, E. Bauer, C. Dusek, G. Hilscher, p. Rogl, B. Chevalier, J. Etourneau, G. Giester, U. Killer, und E.-W. Scheidt, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 227
- [Mira96] E. Miranda, V. Dobrosavljević, G. Kotliar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 9871
- [Mill93] A.J. Millis, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7183
- [Mori95] T. Moriya, T. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 960
- [Moze96] O. Moze, C.H. de Groot, F.R. de Boer, and K.H.J. Buschow, *J. Alloys Comp.* **235** (1996) 62
- [Nol86] Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus*, Verlag Teubner (1986)
- [Nozi80] Ph. Nozières, A. Bladin, *J. Physique* **41** (1980) 193
- [Otop05] A. Otop, S. Sllow, M.B. Maple, A. Weber, E.W. Scheidt, T.J. Gortenmulder, J.A. Mydosh *Phys. Rev. B* submitted 10295
- [Ott83] H.R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1595
- [Ott85] H.R. Ott, H. Rudigier, E. Felder, Z. Fisk, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1595
- [Pier82] J. Pierre, *Magnetism of Metals and Alloys*, ed.M. Cyrot (North-Holland, Amsterdam) p.246 (1982)
- [Raj83] V.T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 308
- [Rosch97] A. Rosch, A. Schröder, O. Stockert, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 159
- [Sacr89] P.D. Sacramento, P. Schlottmann, *Phys. Lett. A* **142** (1989) 245

- [Salam96] Salamakha, Konyk, Sologub, Bodak, *J. Alloys Comp.* **236** (1996) 206
- [Schl93] P. Schlottmann, P.D. Sacramento *Adv. Phys.* **42** (1993) 641
- [Scho75] K.D.Schotte, U.Schotte *Physics Letters* **55A** (1975) 38
- [Schof99] A.J. Schofield *Contemp. Physics* **40(2)** (1999) 95
- [Schei04] E.-W. Scheidt, U.Killer, H. Michor, E. Bauer, C. Dusek, S. Kehrein, W. Scherer *in P print Physica B* (SCES 2004)
- [Schei05] E.-W. Scheidt, F.Mayr, U. Killer, W. Scherer, H. Michor, E. Bauer, S. Kejrein, Th. Pruschke, F. Anders *cond-mat/0506163v1 7 Jun 2005*
- [Schw75] R.E. Schwall, R.E. Howard, G.R. Stewart *Rev. Sci. Instr.* **46** (1975) 1054
- [Singh01] S.Singh, *J. Alloys Comp.* **317-318** (2001) 560-566
- [Seam91] C.L.Seaman, M.B. Maple, B.W. Lee, S. Ghamaty, M.S. Torikachvili, J.-S. Kang, L.Z. Liu, J.W. Allen, D.L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2882
- [Seng95] A.M. Sengupta, A. Georges, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 10295
- [Sere91] J.Sereni, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneider,Jr. and L.Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1991), Vol. 15, pp. 1-59
- [Sere01] J.Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.*,**70**, (2001), 2139
- [Sparn88] G. Sparn, R. Caspary, U. Gottwick, A. Grauel, U. Habel, M. Lang, M. Nowak, R. Schefzyk, W. Schiebling, H. Spille, M. Winkelmann, A. Zuber, F. Steglich, A. Loidl, *J. Magn. Magn. Mater.* **76 & 77** (1988) 153
- [Steg79] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1892

- [Steg96] F. Steglich, B. Buschinger, P. Gegenwart, M. Lohmann, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, S. Thomas, A. Link, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 9909
- [Steg97] F. Steglich, P. Gegenwart, A. Link, R. Helfrich, M. Lang, C. Geibel, W. Assmus, *Physica B* **237-238** (1997) 192
- [Stew83] G.R. Stewart, Measurement of low-temperature specific heat, *Review of Scientific Instruments* **54** (1983) 1
- [Stew84] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56** (1984) 755
- [Stew01] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 797
- [Sul68] P.F. Sullivan, G. Seidel, *Phys. Rev. B* **173** (1968) 679
- [Tsve83] A.M. Tsvelik, P.B. Wiegmann, *Adv. in Phys./* **32** (1983) 453
- [Tsve93] A.M. Tsvelik, M. Reizer, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 9887
- [Umar87] A.M. Umarji, J.V. Yakhmi, N. Nambudripad, R.M. Iyer, L.C. Gupta, R. Vijayaraghaven, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** (1987) L25
- [vPauw58] L.J. van der Pauw, Philips Res.Repts. 13,p. 1 (1958)
- [Voll00] R. Vollmer, T. Pietrus, H. v. Löhneysen, R. Chau, M.B. Maple, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1218
- [Walt84] U. Walter, *J. Physics and Chemistry Solids* **45** (1984) 401
- [Weber00] A. Weber, *Diplomarbeit, Universität Augsburg (2000)*
- [Weber01] A. Weber, S. Körner, S. Kehrein, E.-W. Scheidt, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 054427

[Wilke88] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main (1988)

[Wils75] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 773

Liste der Publikationen

- *Influence of hybridization and actinide spacing in $U_2Pt_x(Os, Ir)_{1-x}C_2$*
U.Killer, W.W. Kim, A. Mielke, G. Frauenberger, J.J. Rieger, E.W. Scheidt, G.R. Stewart *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1188
- *Entropy balance analysis of the AFM-region in the phase diagram of $UCu_{5-x}Pd_x$*
U.Killer, E.-W. Scheidt, S.Kehrein, W. Scherer *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 77
- *Annealing, lattice disorder, and non-Fermi-liquid behavior in UCu_4Pd*
C.H. Booth, E.W. Scheidt, U.Killer, A. Weber, S.Kehrein *Phys. Rev. B* **66** (2002) 140402
- *Disorder tuning of non-Fermi liquid behavior in UCu_4Pd*
P. Giudicelli, U.Killer, J.W. Taylor, S.J. Levett, E.-W. Scheidt and N. Bernhoeft *Euro. Phys. Lett.* **69** (2005) 577
- *Possible canted antiferromagnetism in UCu_9Sn_4*
U. Killer, E.-W. Scheidt, H. Michor, J. Hemberger, H.A. Krug von Nidda, W. Scherer *Physica B* 359-361 (2005) 1036
- *Unusual Single-Ion Non-Fermi Liquid Behavior in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$*
U.Killer, E.-W. Scheidt, G.Eickerling, H. Michor, J.Sereni, Th. Pruschke, S. Kehrein *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 216404
- *Crossover from Single-Ion to Coherent Non-Fermi Liquid Behavior in $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$*
E.-W. Scheidt, U.Killer, H. Michor, E. Bauer, C. Dusek, S. Kehrein, W. Scherer *Physica B* 359-361 (2005) 254

- *Heavy-fermion quantum critical point behavior in $CeNi_9Ge_4$*
H. Michor, E. Bauer, C. Dusek, G. Hilscher, P. Rogl, B. Chevalier, J. Etourneau, G. Giester, U. Killer, E.-W. Scheidt *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 227
- *Unusual Non-Fermi Liquid Behavior of $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ Analyzed in a Single Impurity Anderson Model with Crystal Field Effects*
E.-W. Scheidt, F. Mayr, U. Killer, W. Scherer, H. Michor, E. Bauer, S. Kejrein, Th. Pruschke, F. Anders *cond-mat/0506163v1* 7 Jun 2005

Danksagung

Am Ende meiner Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Scherer bedanke ich mich für die Übernahme des Erstgutachtens und für die Weiterführung meiner Arbeit im neu konzipierten Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Loidl bedanke ich mich für die Chance, diese Dissertation neben meiner Berufsausübung zu ermöglichen und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Da ich diese Arbeit neben meiner Tätigkeit als Projektleiter eines Münchner Ingenieur-Büros für Bauwesen mit ständiger Verantwortung für Großprojekte durchführte, hatte ich in erster Linie ein massives Zeitproblem. Ich bedanke mich daher ausdrücklich bei allen Personen, die mir durch Ihr Verständnis und tätige Mithilfe die Forschungen parallel zur Berufsausübung überhaupt erst ermöglichten. So bin ich Herrn Dr. E.-W. Scheidt neben seiner hervorragenden fachlichen Betreuung und Hilfe vor allem für sein Entgegenkommen, sich häufig in seiner Freizeit meiner anzunehmen, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Priv. Doz. Dr. Kehrein bin ich für seine wertvollen Ratschläge im Bereich der Theorie und der diesbezüglichen Beurteilung und Diskussion der Ergebnisse dankbar.

Bei Herrn Prof. Dr. Julian Gustavo Sereni (Centro Atomico Bariloche, Argentinien) bedanke ich mich für die überaus fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Michor von der Universität Wien danke ich für die Überlassung eines CeNi_9Ge_4 Einkristalls für weitere Untersuchungen, für seine wertvolle

Zusammenarbeit anlässlich seines Besuches in der Uni Augsburg im Rahmen des Europäischen FERLIN Programms, seiner Unterstützung mit hochtemperaturspezifischen Wärmekapazitäts - Messungen an meinen UCu_9Sn_4 - Proben und der Überlassung bisher nicht veröffentlichter Diffraktometrie - Messergebnisse an CeNi_9Ge_4 .

Meinen Eltern und meiner Freundin ein ganz besonderes Dankeschön für die verständnisvolle Unterstützung bei der Lösung meiner permanenten Zeitprobleme. Arbeitete ich doch hauptsächlich nachts, samstags, an Sonn- und Feiertagen und im Urlaub an dieser Dissertation. Da bleibt viel anderes liegen.

Lebenslauf

Uwe Holger Killer

geboren am 02.07.1964

in Augsburg

Ausbildung

1970 - 1974 Grundschule in Augsburg/Oberhausen

1974 - 1975 Hauptschule in Augsburg/Oberhausen

1976 - 1982 Paul Klee Gymnasium in Gersthofen

1981 Beginn 10 Jahre Freiwillige Feuerwehr statt Bundeswehr

1982 - 1984 Holbein Gymnasium in Augsburg mit dem Abschluß der
allgemeinen Hochschulreife

WS 1984 - Physikstudium an der Technischen Universität München
SS 1992

Mai 1992 Abschluß des Diploms an der TU-München
Thema der Diplomarbeit bei Prof. G.R. Stewart und Prof.
K. Andres: " Schwere Fermionen Eigenschaften von do-
tiertem U_2PtC_2 "

08/1993 - 03/1994	Ausbildung zum Projektmanagement - Fachmann des Rationalisierungs-Kuratoriums der Deutschen Wirtschaft (RKW) und der Gesellschaft für Projektmanagement Deutschland (GPM)
Berufliche Tätigkeiten	
seit Juni 1992	<p>Festanstellung als Projektleiter für Großbauvorhaben bei dem Ingenieurbüro für Bauwesen Prof. Burkhardt GmbH & Co, München; (seit 1985 als Studentische Hilfskraft für den Aufbau der EDV - Struktur, Entwicklung eines haus-eigenen Terminplanungs- und Netzplanprogramms und als Netzwerk-Administrator tätig, auch für die Niederlas-sungen Berlin, Dresden und Frankfurt)</p> <p>bisher größtes Projekt: Proj.-Management für 5 Strate-gische Computercentren der Deutschen Telekom, davon direkt verantwortlich für den Standort Göppingen und fachtechnische Koordination übergreifend für alle Tech-nikgewerke, Baukosten ca. 189,2 Mill. Euro</p>
seit Juni 2000	<p>wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Augsburg parallel zur Berufsausübung</p> <p>Beginn der Promotion mit dem Thema: "Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in den f-Elektronen-Systemen $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$, $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ und UCu_9Sn_4"</p>